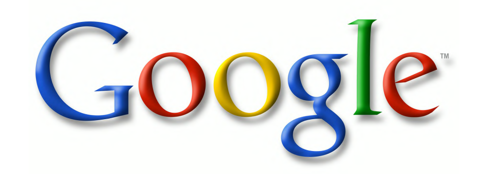
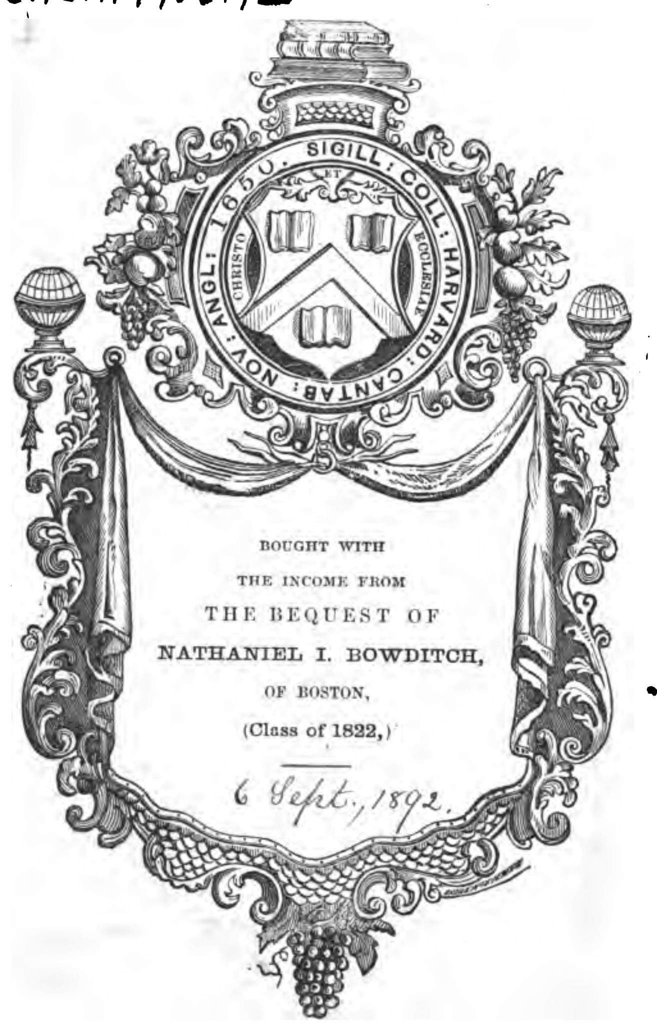



HARVARD
UNIVERSITY
LIBRARY




SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
6 Sept., 1892.





27; 1.

SPEZIELLE

# METHODEN DER ANALYSE.

---

# SPEZIELLE

# METHODEN DER ANALYSE.

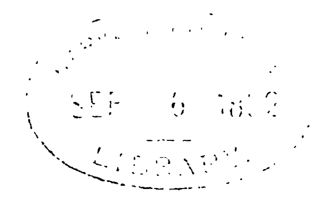
ANLEITUNG
ZUR ANWENDUNG PHYSIKALISCHER METHODEN
IN DER CHEMIE

VON

Georg
G. KRÜSS.

MIT 32 ABBILDUNGEN IM TEXT.

HAMBURG UND LEIPZIG
VERLAG VON LEOPOLD VOSS
1892.







Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Inhaltsverzeichnis.

## II. Kapitel: Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.



## III. Kapitel; Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.



## IV. Kapitel: Methoden der qualitativen Spektralanalyse.

## VI. Kapitel: Methode der Polarisationsanalyse.

# *Vorrede.*

*Durch praktische Beschäftigung mit den wichtigsten physikalischen Methoden gewinnt der Studierende der Naturwissenschaft einen sichereren Überblick über die einzelnen Gebiete der Physik; im besonderen ist es für den Chemiker von grossem Nutzen, durch zeitweises Arbeiten in einem physikalischen Institute die Beobachtungsgabe zu schärfen und sich möglichste Genauigkeit bei allen Messungen zu eigen zu machen. In den Anleitungen von F. Kohlrausch, von Glacebrook und Shaw, von E. Wiedemann und H. Ebert besitzen wir eine Anzahl guter Leitfaden, welche in ausgezeichneter Weise in die verschiedenen Zweige der Physik experimentell einführen; im „Physikalischen Praktikum" von Wiedemann-Ebert ist zum Teil auch Rücksicht genommen auf die Bedürfnisse der Chemiker. Alle diese Bücher sind von physikalischer Hand geschrieben.*

*Wenn in der folgenden kleinen „Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie" ein Chemiker versucht, eine Anzahl physikalisch-chemischer*

*Methoden zusammen zu fassen, so geschieht dies wesentlich nur vom chemischen Standpunkte aus; ausserdem war hierbei die Erwägung massgebend, dass eine grössere Anzahl dieser Methoden im Laufe der letzten Dezennien mehr und mehr dem Chemiker unentbehrlich geworden ist, um durch Bestimmung einer Anzahl spezifischer Eigenschaften die einzelnen chemischen Individuen scharf aus der immer mehr wachsenden Anzahl von Verbindungen herausheben und charakterisieren zu können. Man bedarf deshalb dieser Methoden, ebenso wie derer der gewöhnlichen Analyse und kann sie als „Spezielle Methoden der Analyse" bezeichnen.*

*Neben den gewöhnlichen analytischen Methoden, der qualitativen Analyse, der Gewichts- und Massanalyse, sind als spezielle analytische Methoden zu betrachten: die Methoden der Gasanalyse, der Elektrolyse, Spektralanalyse, Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen und eine Anzahl anderer Methoden, welche in der Inhaltsübersicht dieses Buches aufgeführt sind.*

*In den Werken von Cl. Winkler: „Lehrbuch der technischen Gasanalyse" und von A. Classen: „Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse" besitzen wir zwei vorzügliche Lehrbücher, welche diese, in sich vollständig abgeschlossenen Gebiete behandeln; diese Kapitel sind deshalb im Folgenden auch nicht berücksichtigt.*

*Die vorliegende Anleitung behandelt die speziellen Anwendungen physikalischer Methoden in der Chemie und zwar derart, wie es sich für eine vollkommene analytische Ausbildung eines Chemikers empfehlen möchte, wenn Dieser sich entsprechend dem jetzigen Stande der Wissenschaft*

*mit den vielseitigen Hilfsmitteln der Analyse bekannt machen will.*

*Zur praktischen Durchführung dieser Methoden und zum richtigen Verständnis derselben ist zugleich die Kenntnis der wichtigsten Gebiete der theoretischen Chemie erforderlich, und es ist empfehlenswert, diese Übungen stets auch dazu zu benutzen, das Verständnis theoretischer Fragen zu fördern.*

*Das Gebiet der speziellen analytischen Methoden ist im Folgenden nicht in der gewöhnlichen Form abgehandelt, sondern derart, wie beispielsweise die in weiteren Kreisen bekannten, ausgezeichneten Anleitungen von J. Volhard und von Cl. Zimmermann die Gebiete der qualitativen und quantitativen Analyse behandeln. Es ist in möglichster Kürze auf die Dinge hingewiesen, welche man sich durch den Versuch veranschaulichen soll, und durch eingeschobene kurze Sätze, oder Fragen ist das angedeutet, worüber man sich selbst zum Verständnis des Ganzen Rechenschaft zu geben hat.*

*Als Hilfsmittel zum eingehenderen Studium empfehle ich für allgemein physikalisch-chemische Methoden das Buch: Physikalisches Praktikum von E. Wiedemann und H. Ebert, ferner für die Methoden der Kolometrie und quantitativen Spektralanalyse das Lehrbuch von G. Krüss und H. Krüss über diesen Gegenstand und zur Beschäftigung mit allgemeiner, theoretischer Chemie das kurze Lehrbuch: „Grundriss der allgemeinen Chemie“ von W. Ostwald.*

*Es ist höchst förderlich, sich durch eigenes Studium in die in vorliegender Anleitung aufgeworfenen, theoretischen*

*Fragen eingehend zu vertiefen, und der Wunsch, den der Verfasser diesem kleinen Büchlein mit auf den Weg giebt, ist erfüllt, wenn dieses zugleich mit der experimentellen Aneignung der verschiedenen Methoden der speziellen Analyse erreicht wird.*

*München, April 1892.*

G. Krüss.

## I. Kapitel.

# Spezifische Gewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper.

## 1. Einleitung.

*Allgemeines über das Wägen.*

Die analytischen Wagen sind empfindliche Wagen, welche zumeist keine Fernrohrablesung besitzen; bei guter Konstruktion und einer Belastung bis zu 50 g gestatten dieselben, das Gewicht eines Körpers mit einer Genauigkeit von im Durchschnitt 0,0001 g zu bestimmen. Wovon hängt die Empfindlichkeit einer Wage ab, und worauf ist bei der Benutzung einer Wage zu achten, um dieselbe in gutem Stand zu erhalten?

Vor einer jeden Wägung ist der augenblickliche Schwingungsmittelpunkt der Wage, der Ausschlag des Zeigers bei unbelasteter Wage rechts und links vom Nullpunkt, zu ermitteln und unter Berücksichtigung dieser Daten die Wägung auszuführen; für sehr viele chemische Zwecke genügt es, die eine Wagschale mit Gewichten scheinbar ebenso stark zu belasten, wie die andere Schale durch den zu wägenden Körper. Exakter bestimmt man das Gewicht nach der Methode der Schwingungsbeobachtung.

Man setze die Wage unter Lüften der Arretierung in sanfte Schwingung und beobachte unter Vernachlässigung des ersten Ausschlages (?) genau die Lage mehrerer aufeinanderfolgender Umkehrpunkte des schwingenden Zeigers auf der Skala. Es werden bei gewöhnlichen Wägungen drei Ausschläge, bei exakteren Messungen 5, oder 7 Umkehrpunkte — stets eine ungerade Anzahl (?) — notiert, aus den rechts des Skalennullpunktes liegenden Werten

das Mittel gezogen, ebenso aus den Ausschlägen links des Nullpunktes und aus beiden Mittelzahlen das arithmetische Mittel genommen. So erhält man den Schwingungsmittelpunkt, oder augenblicklichen Nullpunkt der Wage auf dem Wege der Schwingungsbeobachtung; derselbe sei gleich $n_0$ gefunden. Dann wird das Gewicht des Körpers durch Auflegen der Gewichte und Verschieben des Reiters bis auf Milligramme bestimmt, die Zehntel derselben jedoch durch Schwingungsbeobachtung ermittelt: Man schiebe den Reiter zunächst auf jenen Milligrammteilstrich, der gerade noch einer etwas zu geringen Belastung der Wage entspricht, lasse wie bei obiger Ermittelung des Nullpunktes schwingen und bestimme durch Beobachtung der gleichen, ungeraden Anzahl von Ausschlägen in gleicher Weise den jetzigen Schwingungsmittelpunkt ($n_1$). Ebenso wird derselbe bei 1 mg höherer Belastung ermittelt ($n_2$) · ($n_1$—$n_2$) Skalenteile entsprechen 1 mg Belastung und der Wert für die Zehntel-Milligramme im Gewicht des Körpers beträgt $= \frac{n_1 - n_0}{n_1 - n_2}$.

War die Schale mit mehr als 30 g belastet, nahm die Wägung etwas längere Zeit in Anspruch, oder wurde dieselbe in einem erst kürzlich angeheizten Zimmer vorgenommen, so ist nach der Bestimmung von $n_2$, der Nullpunkt $n_0$ abermals zu ermitteln und aus den anfangs, sowie zuletzt gefundenen Werten für $n_0$ das Mittel zu nehmen und dieses in Rechnung zu ziehen (?) In dieser Weise kann man unter Benutzung einer guten Wage das Gewicht eines Körpers bis auf 0,0001 gr mit absoluter Sicherheit bestimmen, so dass man 5 Stellen hinter dem Komma anzugeben berechtigt ist; der Wägungsfehler beträgt nur wenige $\frac{1}{100}$ mg. Vernachlässigt man obige Vorsichtsmassregeln und wägt ohne Schwingungsbeobachtung, so sind auch bei

scheinbar genauer Übereinstimmung der aufgelegten Gewichte mit dem zu wägenden Körper die Zehntel der Milligramme manches Mal um eine oder mehrere Einheiten falsch bestimmt. Anwendung der Wägungen ohne Schwingungsbeobachtung und der Wägungen mit Schwingungsbeobachtung (?).

*1. Versuch: Bestimmung des Gewichtes eines Platinbleches 1) durch gewöhnliche Wägung, 2) durch Wägung mittelst Schwingungsbeobachtung* (Beobachtung von fünf Schwingungen).

Zwei Körper von demselben Gewicht, jedoch von verschiedener Dichtigkeit erleiden einen verschieden grossen Auftrieb in der Luft (?); während das „wirkliche Gewicht" dieser beiden Körper gleich gross ist, besteht eine Differenz zwischen den „scheinbaren Gewichten" derselben, wie man diese durch direkte Wägung findet.

*2. Versuch: Bestimmung des „wirklichen Gewichtes" des Platinbleches, dessen „scheinbares Gewicht" im voraufgehenden Versuch ermittelt war.* Spezifisches Gewicht des Platins = 21·5 , spezifisches Gewicht der Messinggewichte = 8·4 .

In welchen Fällen muss bei chemischen Arbeiten die Umrechnung auf wirkliches Gewicht, d. h. die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum, ausgeführt werden?

## 2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper.

Was ist spezifisches Gewicht fester, flüssiger, oder gasförmiger Körper?

Spezifische Gewichtsbestimmung fester Körper:

1. Durch direkte Wägung und gleichzeitige Bestimmung des Volumens, (?)

2. mit NICHOLSONscher Senkwage, (?)

3. mit der Federwage von JOLLY, (?)

4. mit dem Pyknometer,

5. Durch direkte Wägung des Körpers in der Luft und in einer Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Gewicht an der gewöhnlichen analytischen Wage.

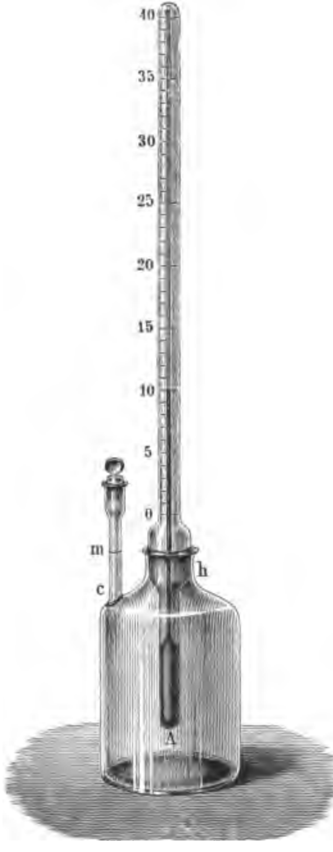



Fig. 1.

*3. Versuch: Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines Stückchens Platin, oder Kupfer im Pyknometer.*

Gewicht des Metalles in der Luft = $M$, Gewicht des Pyknometers mit Wasser = $P_w$, Gewicht des Pyknometers mit Wasser und Metall = $P_m$.

Das Pyknometer ist bei beiden Wägungen bis $h$ (Fig. 1) mit Wasser zu füllen, dann in einen Vakuumexsiccator zu bringen und die an den Gefässwandungen, sowie an dem im Wasser befindlichen Metall adhärierenden Luftmengen durch Auspumpen der Luft zu entfernen. Dann wird das Thermometer vorsichtig eingesetzt, der gesäuberte Apparat mindestens 1 Stunde neben der Wage stehen gelassen, worauf

man vorsichtig mittelst Fliesspapier das Wasser im seitlichen Ansatz *c* absaugt, bis der Meniskus auf die Marke *m* einsteht. Der eingeriebene Glasstopfen wird in das seitliche Rohr eingesetzt und das so vorbereitete Pyknometer vor der Wägung noch eine halbe Stunde im Wagekasten stehen gelassen. Das Gewicht des vom Körper verdrängten Wassers ist dann $(P_w + M - P_m)$ und das spezifische Gewicht des Metalles

$$d = \frac{M}{P_w + M - P_m}.$$

Zur Erzielung guter Resultate ist es vorteilhaft, mehrere Gramm Substanz zur Anwendung zu bringen, so dass dieselbe einen verhältnismässig grossen Teil des im Pyknometer befindlichen Wassers verdrängt. Stehen nur einige Dezigramme, oder noch weniger Substanz zur Verfügung, so ist der Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung des Wassers, sowie des Pyknometergefässes nicht zu vernachlässigen und die bei exakten Messungen gebrauchte Formel in Anwendung zu bringen:

$$d = \frac{M \cdot (Q - \lambda)}{M + P_w - P_m + (P_w - \pi)\,[Q - Q_0 + 3\beta(t - t_0)]} + \lambda$$

$M$ = Gewicht des Körpers in der Luft,

$P_w$ = „ „ Pyknometers mit Wasser,

$P_m$ = „ „ „ „ „ und Körper,

$\pi$ = Gewicht des leeren Pyknometers,

$t_0$ und $Q_0$ = Temperatur und Dichtigkeit des Wassers bei der Wägung mit Wasser,

$t$ und $Q$ = Temperatur und Dichtigkeit des Wassers bei der Wägung mit Wasser und Körper,

$3\beta$ = kubischer Ausdehnungscoëffizient des Glases $= \frac{1}{40000}$,

$\lambda$ = Dichtigkeit der Luft, bezogen auf Wasser (im Durchschnitt = 0,0012.

*4. Versuch: Spezifische Gewichtsbestimmung eines in Wasser löslichen, pulverförmigen Körpers mittelst der hydrostatischen Wage.*

An einer analytischen Wage wird die eine Wagschale vorsichtig ausgehängt und durch eine zur Wage gehörige verkürzte Wagschale von genau dem gleichen Gewichte ersetzt; an dieser befindet sich unten ein Haken *(H)* (Fig. 2).

Die Bestimmung werde ausgeführt mit reinem, feingepulvertem und getrocknetem Chlornatrium, dessen Gewicht in der Luft $(P_l)$ und in Benzol $(P_b)$ bestimmt wird; spezifisches Gewicht des Benzol $= d_b$. Das spezifische Gewicht des Chlornatriums ist:

$$d = \frac{P_l}{P_l - P_b} \cdot d_b$$

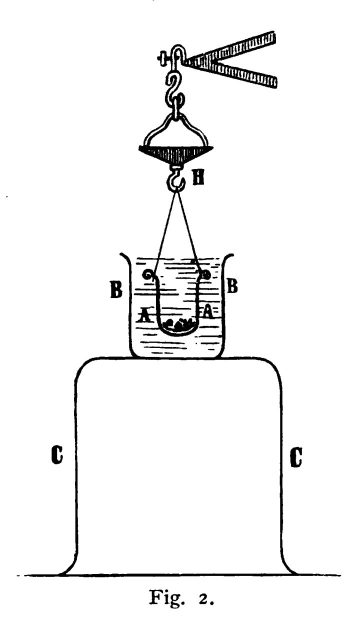


Fig. 2.

Zur Aufnahme des Chlornatriums dient das kleine Gefäss *A*, das man aus dem vierten Teil eines Reagensrohres selbst bereiten kann, und welches an den am Rand befindlichen kleinen Glashäkchen mittelst eines Frauenhaares an *H* aufgehängt wird. So wird das Gefäss *A* leer in der Luft gewogen, dann mit Benzol gefüllt, in das mit Benzol angefüllte kleine Becherglas *B* getaucht, wieder an *H* aufgehängt und *B* auf ein umgekehrtes Glas *C* so gestellt, dass *A* sich beim Schwingen der Wage frei bewegen kann; in dieser Weise er-

fährt man den Gewichtsverlust des Gefässes *A* durch Eintauchen in Benzol. *A* wird dann von Benzol befreit, getrocknet, mit dem zu bestimmenden Chlornatrium höchstens bis zur Hälfte angefüllt und abermals gewogen. Dann füllt man sehr vorsichtig Benzol in *A* bis zum Rand, senkt in das noch gefüllte Glas *B* ein, bringt beides in eine Vakuumglocke und pumpt vorsichtig die Luft aus, ohne dass Teile des Chlornatriums durch die sich entwickelnden Blasen von verdünnter Luft aus *A* heraus in *B* geschleudert werden. Bei pulverförmigen Substanzen ist diese Operation höchst wichtig, da die Blasenentwickelung eventuell eine halbe Stunde andauern kann und man das spezifische Gewicht des festen Körpers zu niedrig findet, falls man diese Operation nicht durchführt (?). Dann wägt man Glas $A +$ Chlornatrium in Benzol und kann aus den erhaltenen Daten die Grössen $P_l$ und $P_b$ für obige Formel ableiten. Spezifisches Gewicht des Benzols bei $15^0$ gleich 0,884.

---

## 3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes flüssiger Körper.

Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann bestimmt werden durch Benutzung von Skalenaräometern — verschiedene Arten und Herstellung derselben (?) — fernerhin durch direkte Wägung von 1 ccm der Flüssigkeit. Exakter kann ihre Dichte ermittelt werden durch Wägung im Pyknometer, oder auch durch Wägung eines Glaskörpers in Wasser und in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Aufstellung der bei den beiden letzten Verfahren sich für die Berechnung ergebenden Formeln (?).

### *5. Versuch: Spezifische Gewichtsbestimmung von Benzol mit dem Sprengelschen Pyknometer.*

Das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit kann mit jedem Pyknometer (s. auch Fig. 1) bestimmt werden, indem man dasselbe zuerst leer, dann mit Wasser und schliesslich mit der Flüssigkeit gefüllt wägt. Für die Untersuchung von Flüssigkeiten, falls sie nicht zu zähflüssig sind, am geeignetsten ist die in Fig. 3 abgebildete Form des verbesserten Sprengelschen Pyknometers.

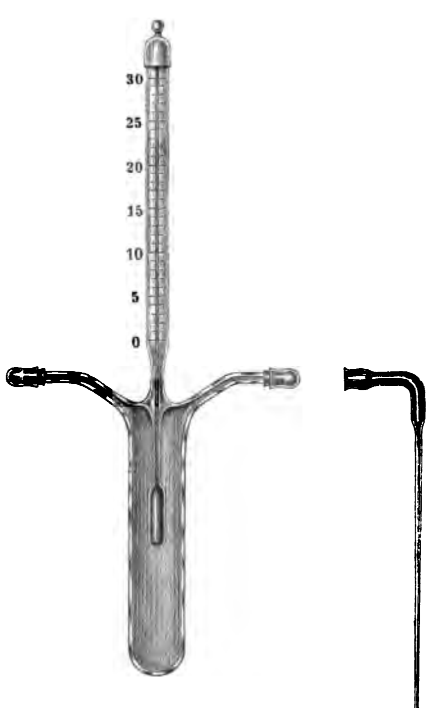



Fig. 3.

Die Füllung desselben mit Wasser, oder mit der Flüssigkeit, wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Die Flüssigkeiten werden um wenige Grade unter jene Zimmertemperatur, bei welcher die Wägung ausgeführt werden soll, unterkühlt. Hierauf entfernt man die das Instrument rechts und links verschliessenden Glaskappen, bringt das eine Ansatzrohr mit einer ganz schwach saugenden Pumpe in Verbindung, setzt auf die andere Seite das beigegebene, gebogene Rohr und saugt durch die ausgezogene Spitze beispielsweise das Wasser in das Pyknometer, bis dieses

vollständig gefüllt ist. Dann wird der zur Pumpe führende Schlauch durch eine Glaskappe ersetzt und das mit dem Ansatzrohr versehene Instrument im Wägezimmer stehen gelassen. Unter allmähligem Steigen des Thermometers werden geringe Mengen von Wasser aus der Kappillare austropfen; ist der Stand des Thermometers ungefähr eine Stunde konstant geblieben, dann wird auch das Ansatzrohr durch die zweite Glaskappe ersetzt und der Apparat, an einem Aluminiumdraht hängend, zur Wägung gebracht. — In gleicher Weise wird nach vollständiger Entfernung des Wassers (?) das Pyknometer mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllt und möglichst bei der gleichen Temperatur gewogen; ebenso wird das Gewicht des leeren Pyknometers bestimmt. Das spezifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen ist aus den Tabellen zu entnehmen. Berechnung des Versuches.

### *6. Versuch: Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Chloroform mit der Westphalschen Wage.*

Die Westphalsche Wage besteht im wesentlichen aus einem Stativ mit auf- und niederschiebbarem Balkenträger und einem Wagebalken, dessen einer Arm durch neun Einschnitte in zehn Teile geteilt ist. An diesen Arm wird an einem Aluminiumdraht ein Thermometer gehängt, dem durch ein Gegengewicht am anderen Arm der Wage das Gleichgewicht gehalten wird. Nachdem die Wage bei $I$ und $K$ (Fig. 4) zum Einspielen gebracht ist, senkt man das Thermometer bis ungefähr 1 cm unter die Oberfläche der Flüssigkeit und kann dann den Auftrieb des Thermometerglaskörpers durch Auflegen der beigegebenen Reitergewichte auf den geteilten Balkenarm in geeigneter Weise kompensieren. Die grösseren, gleichschweren Gewichte $A$ und $A_1$ ent-

sprechen, bei 1,0 aufgehängt, dem Gewicht des vom Thermometer bei 15° verdrängten Wassers; $B$ ist $= \frac{A_1}{10}$; $C = \frac{A_1}{100}$.

Bei Aufhängung am zehnten Teilstrich des Wagebalkens entspricht daher das Gewicht

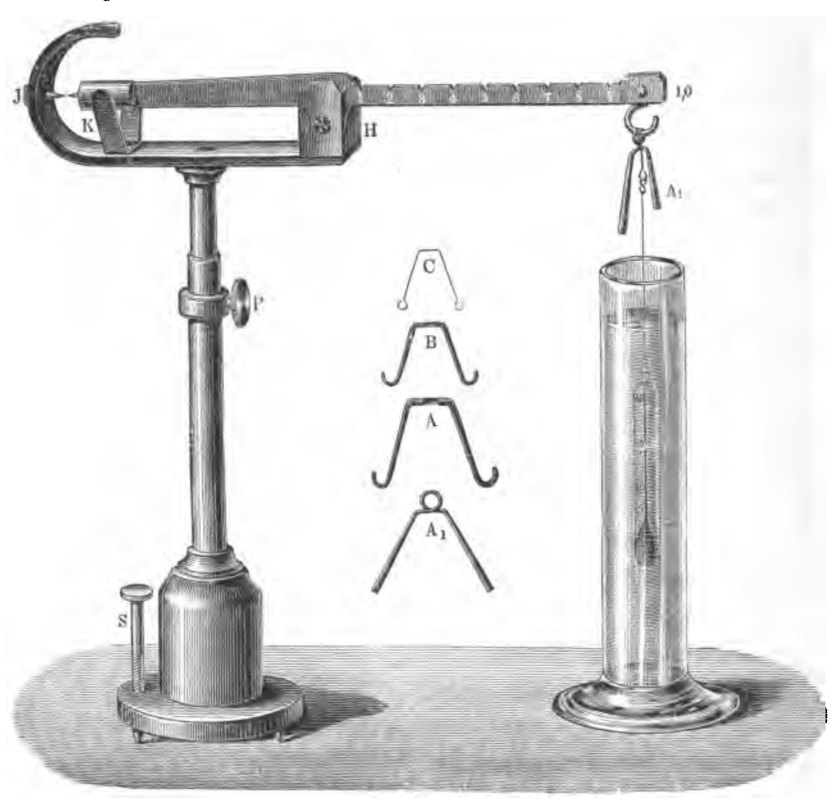



Fig. 4.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ und $A_1$ | einem | spezifischen | Gewicht | von | 1,00 |
| $B$ | „ | „ | „ | „ | 0,10 |
| $C$ | „ | „ | „ | „ | 0,01 |

Indem man, je nach der Dichte der Flüssigkeit, ver-

schiedene Reiter an verschiedenen Stellen des geteilten Armes aufhängt, kann man das spezifische Gewicht ca. bis auf 0,001 Einheiten ermitteln, denn das Gewicht *C* entspricht auf der Stellung 1 des Wagebalkens diesem Werte und bringt bei dieser Belastung schon einen merklichen Ausschlag bei *I*, *K* hervor.

Das Prinzip der WESTPHALschen Wage stellt eine spezielle und bequeme Anwendung der Methode dar, das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Wägen eines Glaskörpers in dieser und in Wasser zu bestimmen (?).

# Anhang.

*Spezifisches Gewicht des Wassers bei Temperaturen zwischen $0^0$ und $100^0$.*

| Temp. | Spez. Gewicht | Temp. | Spez. Gewicht | Temp. | Spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 0,999873 | $13^0$ | 0,999414 | $26^0$ | 0,996800 |
| 1 | 0,999927 | 14 | 0,999285 | 27 | 0,996562 |
| 2 | 0,999966 | 15 | 0,999125 | 28 | 0,996274 |
| 3 | 0,999999 | 16 | 0,998979 | 29 | 0,995986 |
| 4 | 1,000000 | 17 | 0,998794 | 30 | 0,995688 |
| 5 | 0,999999 | 18 | 0,998612 | 40 | 0,992329 |
| 6 | 0,999969 | 19 | 0,998422 | 50 | 0,988093 |
| 7 | 0,999929 | 20 | 0,998213 | 60 | 0,983303 |
| 8 | 0,999878 | 21 | 0,998004 | 70 | 0,977947 |
| 9 | 0,999812 | 22 | 0,997784 | 80 | 0,971959 |
| 10 | 0,999731 | 23 | 0,997566 | 90 | 0,965567 |
| 11 | 0,999640 | 24 | 0,997297 | 100 | 0,958634 |
| 12 | 0,999527 | 25 | 0,997078 | | |

II. Kapitel.

# Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.

## 1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes gasförmiger Körper.

(Ermittelung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte.)

Das Volumen, welches ein Körper im gasförmigen Zustande einnimmt, ist abhängig 1) von der Quantität der im Gaszustand befindlichen Materie; 2) von dem auf dem Volumen lastenden äusseren Drucke — Gesetz von BOYLE, MARIOTTE — (?); 3) von der herrschenden Temperatur — Gesetz von CHARLES, GAY-LUSSAC — (?); 4) von den Tensionen der neben dem einen Gas im selben Volumen befindlichen anderen gasförmigen Körper. — Reduziere ein Volumen von 100 cc Stickstoff, das bei 18° unter einem Druck von 720 mm über Wasser abgesperrt steht, auf den Normalzustand (0°, 760 mm, trocken). — Welchen Zweck hat die Umwandlung der direkt abgelesenen, unkorrigierten Volumina, in korrigierte, d. h. auf den Normalzustand reduzierte Volumina?

Was ist die Dampfdichte eines Körpers?

Unter Zugrundelegung des Satzes von AVOGADRO (?) kann man aus der Dampfdichte *(d)* einer Substanz auf das Molekulargewicht *(m)* derselben schliessen:

$$m = 28{,}88 \cdot d \text{ oder } d = \frac{m}{28{,}88}$$

Ableitung des Wertes 28,88 und Begründung, dass das Molekulargewicht des Wasserstoffes = 2 ist (?).

Experimentell kann man die Dampfdichte eines Körpers auf zwei verschiedenen Wegen ermitteln:

1) Man bestimmt das Gewicht eines Dampfes, dessen Volumen bekannt ist — Methode von DUMAS.

2) Man ermittelt das Volumen, welches ein Körper von bestimmtem Gewicht im Gaszustand einnimmt — Methoden von GAY-LUSSAC, HOFMANN, VICTOR MEYER.

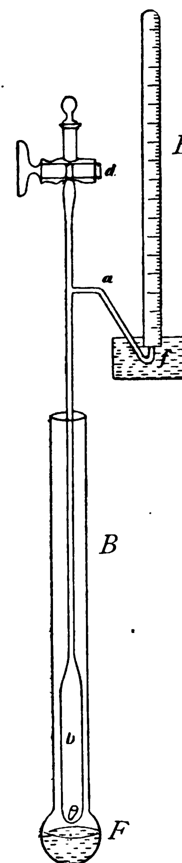


Fig. 5.

*7. Versuch: Bestimmung des Molekulargewichtes von Äther durch Ermittelung seiner Dampfdichte nach* VICTOR MEYER.

Der von den Chemikern am meisten benutzte Dampfdichteapparat ist derjenige nach VICTOR MEYER. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem weiteren, zylindrischen Gefäss *b* von ungefähr 100 cc Inhalt und aus einer engen Röhre mit kapillarem, seitlichem Ableitrohr *a* (Fig. 5). Auf dem Boden des inwendig vollkommen trockenen(?) Apparates *b* wird etwas trockener Asbest gebracht und das Instrument zu $^3/_4$ seiner Länge in ein Erhitzungsgefäss *B* gesenkt, in welchem sich eine um 10 oder mehr Grade höher als die zu untersuchende Substanz siedende Flüssigkeit *F* befindet; bei Untersuchung von Äther verwende Wasser als Heizflüssigkeit. Der aus dem Heizmantel hervorragende Teil des engen Rohres wird durch eine Asbestplatte vor wechseln- der Erhitzung geschützt; das Ableitrohr *a* lässt man in einer Glaswanne unter Wasser ausmünden.

Man erwärmt die Flüssigkeit *F*, während der Apparat

*b* oben geöffnet bleibt (?); Stopfen oder Hahn *d* wird erst geschlossen, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden erhalten war, und dieses wird fortgesetzt, bis durch *a* aus dem Wasser innerhalb 2 Minuten keine Luftblase mehr ausgetreten ist (?). Dann wird das Eudiometer *E* über die Ausmündung von *a* geschoben, *d* geöffnet, die Substanz von bekanntem Gewicht in einem Gefässchen[1] auf den Boden von *b* geworfen und das obere Ende des Apparates bei *d* schnell wieder verschlossen. Der entwickelte Dampf verdrängt ein gleich grosses Volumen der in *b* befindlichen Luft durch *a* in *E*, wo es zur Messung gelangt. Das entwickelte Dampfvolumen soll nie mehr als die Hälfte des Inhaltes von *b* betragen (?); hiernach ist die Menge der angewandten Substanz zu wählen. Man setzt die Erhitzung von *F* fort, bis innerhalb 2 Minuten in *E* keine Luftblasen mehr aufsteigen.

Es seien:

*m* die Gramme der verdampften Substanz,

*v* die Kubikcentimeter des gemessenen Luftvolumens,

*t* die Zimmertemperatur, bei welcher man das Luftvolumen unter Atmosphärendruck nach Eintauchen

---

[1] Bei Dampfdichtebestimmungen fester Körper verwendet man kleine, kurze Substanzröhrchen oder Eimerchen, oder man bringt die Substanz wennmöglich in Stangenform und führt sie ohne Glashülle in den Apparat ein. Zu diesem Zwecke schmelze man eine etwas grössere Menge der Substanz, tauche ein Glasrohr in die Flüssigkeit und ziehe das Rohr heraus, so wie im Innern desselben durch Erstarren sich ein fester Substanzzylinder gebildet hat. Dieser ist aus dem Rohre durch leichtes Erwärmen zu entfernen. Bei der Bestimmung von Flüssigkeiten füllt man dieselben in kleinen Fläschchen mit eingeriebenem Stopsel, oder in dünnwandige Kugeln durch wechselweises Erwärmen und Abkühlen derselben ein. Stets ist vor Beginn des Versuches zu untersuchen, ob das Substanzgläschen auch leicht durch das Rohr von *b* in den weiteren Teil *b* hinabgleiten kann.

des Messrohres in einen grösseren Zylinder mit Wasser 2—3 Stunden hat stehen lassen,

*b* der Druck, unter welchem das gemessene Luftvolumen stand, ausgedrückt in mm Quecksilber von $0^0$,

0,001293 = spezifisches Gewicht der Luft nach REGNAULT.

Dann entspricht die Dampfdichte

$$d = \frac{m}{b} \cdot \frac{760}{0{,}001293} \cdot \frac{1 + 0{,}003665 \cdot t}{v} = 587800 \frac{m}{b \cdot v} (1 + 0{,}004\, t).$$

Berechnung des Molekulargewichtes von Äther nach der Formel $m = 28{,}88 \cdot d$, sowie auch durch direkte Beziehung des durch obigen Versuch gefundenen Äthervolumens auf Wasserstoff ohne Benutzung obiger Formeln (?).

*8. Versuch: Bestimmung des Molekulargewichtes vom Jod nach der Methode von* VICTOR MEYER.

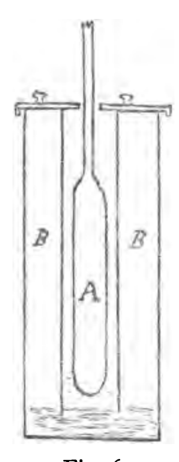



Fig. 6.

Dieser Versuch wird in ganz analoger Weise wie Versuch 7 ausgeführt, nur dass entsprechend der geringeren Verdampfungsfähigkeit des Jods eine Erhitzungsflüssigkeit von höherem Siedepunkt als Wasser zur Anwendung kommt. Man benutzt hierzu siedenden Schwefel, der in einem doppelwandigen, eisernen Erhitzungskasten (Fig. 6) zum Sieden gebracht wird. In dieser Weise ist der Schwefeldampf, welcher das Gefäss *A* umgiebt, gegen Erkalten nach aussen durch den Schwefeldampfmantel *B* geschützt. Eine Dampfdichtbestimmung bei höherer Temperatur ist schwerer mit gleicher Genauigkeit ausführbar, wie eine solche bei $100^0$, da leichter Temperatur- und dementsprechend Volumenschwankungen

eintreten können. Welche Vorsichtsmassregeln sind deshalb bei dieser Bestimmung besonders zu beobachten? Verwende zu obigem Versuch 0,1—0,12 gr Jod. Wie gross ist das Molekulargewicht des dampfförmigen Jodes?

*9. Versuch: Molekulargewichtsbestimmung von Alkohol durch die Dichtbestimmung seines Dampfes nach A. W. Hofmann.*

Das Gay-Lussacsche Verfahren, das spezifische Gewicht eines Dampfes durch Messung des Volumens, welches eine bekannte Gewichtsmenge Substanz im Gaszustande einnimmt, zu bestimmen, ist in exaktester Weise von A. W. Hofmann ausgebildet worden.

Der Alkohol wird in einem kleinen Gläschen (Volumen 0,1—0,15 cc) mit eingeriebenem Stopsel zur Wägung und in einer Barometerleere über Quecksilber zur Verdampfung gebracht. Diesem Zweck dient ein 800—900 mm langes, graduiertes Barometerrohr, das mit trockenem (?), luftfreiem (?) Quecksilber blasenfrei gefüllt, nach dem Umdrehen mit dem offenen Ende in das Quecksilber einer Quecksilberwanne eingetaucht und über der Wanne aufgestellt wird, so dass das untere Ende des Rohres 1—2 Finger breit vom Boden der Wanne entfernt bleibt. Das Barometerrohr ist umgeben von einem Glasmantel, in welchen von oben die Dämpfe einer Heizflüssigkeit aus einem kupfernen Kessel eingeführt werden, und aus welchem dieselben unten durch ein Ansatzrohr wieder austreten können. Durch dieses untere Ansatzrohr wird vor dem Anheizen etwas Quecksilber in den Raum zwischen Mantel- und Barometerrohr eingeführt, so dass der das Mantelrohr unten verschliessende Kautschukstopfen vor den Dämpfen eventuell hochsiedender Heizflüssigkeiten geschützt bleibt. Bei der Bestimmung von Alkohol verwendet man Wasser als Heizflüssigkeit. Die

Höhe des Quecksilberstandes im Barometerrohr über der Quecksilberoberfläche in der Wanne kann an einem seitlich aufgestellten Massstab, dessen untere Spitze gerade die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne berühren soll, gemessen werden.

Nachdem alles vorbereitet ist, lasse man das mit gewogener Substanz vollständig (?) gefüllte Gläschen im Quecksilber des Barometerrohres aufsteigen und leite die Wasserdämpfe vorsichtig in das Mantelrohr ein. Unter Verdampfen des Alkohols fällt der Stand des Quecksilbers im Barometerrohr; man setzt das Erhitzen fort, bis das Volumen, das man in Kubikzentimetern am Messrohr abliest, innerhalb mehrerer Minuten konstant geblieben ist.

$m$ = Gramme verdampfter Substanz,

$v$ = Kubikcentimeter Dampf, nachdem des Volumen konstant geworden,

$t$ = Temperatur des Dampfes, direkt zu bestimmen durch Temperaturmessung der Dämpfe der Heizflüssigkeit,

$b$ = äusserer Barometerstand,

$h$ = Höhe der Quecksilbersäule, über welcher sich der Dampf befindet. $h$ zerfällt in zwei Teile; die innerhalb des Dampfmantels befindliche Quecksilbersäule besitzt ungefähr die Temperatur des Dampfes, der aus dem Mantelrohr nach unten herausragende Teil der Säule hat annähernd Zimmertemperatur. Beide Teile der Quecksilbersäule sind der Länge nach auf $0^0$ zu reduzieren und die Summe dieser beiden Daten als $h$ in Rechnung zu bringen.

$e$ = Spannkraft des Quecksilberdampfes für die Temperatur $t$.

$$\text{Molekulargewicht} = 28{,}88\,\frac{m}{v}\cdot\frac{1 + 0{,}003665\cdot t}{0{,}001293}\cdot\frac{760}{b-h-e}.$$

### *10. Versuch: Bestimmung des Molekulargewichtes von Chloroform durch Ermittelung seiner Dampfdichte nach* DUMAS.

Einen Glasballon *A* von 100—200 cc Inhalt mit dem Ansatzrohr *b d* (Fig. 7) trockne man aussen und innen vollkommen und bringe ihn zur Wägung — Gewicht = *m*. Dieses setzt sich zusammen aus:

dem Gewicht der Glasmasse des Ballons,

der in demselben enthaltenen Luft,

dem Auftrieb, d. h. der vom Ballon verdrängten Luft.

Da wegen der Dünnwandigkeit des Glasballons der Auftrieb gleich der im Ballon befindlichen Luftmasse zu setzen ist, so stellt *m* fast exakt das Gewicht der Glashülle dar.

Alsdann erwärme man die Kugel *A* vorsichtig und führe, während man *A* wieder erkalten lässt und zugleich *d* in Chloroform eingetaucht hält, einige Gramm der Flüssigkeit in den Ballon ein. Derselbe wird dann, wie in beistehender Figur angeordnet, im Stativ zusammen mit einem Thermometer *T* und Rührer *r* in ein zugehöriges kupfernes Wasserbad gestellt, das so weit mit Wasser gefüllt ist, dass dieses gerade noch den unteren Teil der Kapillare *c* umspült. Man erwärmt langsam bis auf wenige Grade über den Siedepunkt des

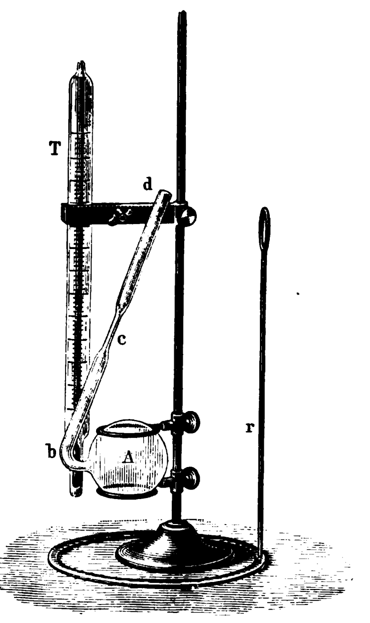


Fig. 7.

Chloroforms (62°—63°) und vertreibt fast alle Luft aus dem Ballon durch Verdampfung der Flüssigkeit. Erscheint die Verdampfung vollendet, so steigert man die Temperatur des Wasserbades langsam noch um ungefähr 10°, schmilzt mit einer Stichflamme die Kapillare bei *c* zu und notiert zugleich die Temperatur *t* des Wasserbades und den Barometerstand *b* im Augenblick des Zuschmelzens.

Nach dem Erkalten des Ballons trocknet man denselben sorgfältigst ab, wägt ihn zusammen mit dem abgeschmolzenen Rohr *c d* (Gewicht = $m'$) und notiert die Temperatur $t'$ im Wagekasten während dieser Wägung, sowie den im gleichen Moment herrschenden Barometerdruck $b'$. Zu welchem Zweck sind die Notierungen von $t'$ und $b'$ erforderlich?

Die zugeschmolzene Kapillare wird schwach angefeilt und die Spitze unter ausgekochtem (?), kaltem Wasser abgebrochen, wobei das Wasser um so vollständiger den Ballon anfüllt, je mehr die Luft in *A* durch Verdampfen des Chloroforms ausgetrieben war. Bleibt eine Luftblase im Kölbchen, so taucht man dasselbe so weit in das Wasser, dass die in demselben noch befindliche Luft gerade unter dem äusseren atmosphärischen Druck steht. Dann hält man die capillare Öffnung zu, dreht den Ballon *A* so, dass das eventuell vorhandene Luftbläschen in *b* bis *c* in die Höhe steigt, hebt den Apparat aus dem Wasser, trocknet ihn ab, und bestimmt das Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons auf einer guten Handwage, oder grösseren analytischen Wage, wobei zugleich mit dem Ballon die abgebrochene Spitze und das Stück *c d* auf die Wagschale gebracht werden — Gewicht = $M'$. Der Ballon wird hierauf durch Einspritzen von Wasser vollständig angefüllt und sein Gewicht, inklusive der zugehörigen Stücke jetzt = $M$ gefunden.

$\lambda'$ = Dichtigkeit der Luft, entsprechend $t'^0$ und $b'$ mm.

$Q$ = Dichtigkeit des zur Füllung des Ballons angewandten Wassers (oder Quecksilbers).

$3\beta = \frac{1}{40000}$ = kubischer Ausdehnungscoëffizient des Glases.

$$d = \frac{(m'-m)\frac{Q}{\lambda'} + M'-m'}{(M-m)\frac{b}{b'}\frac{1+0{,}003665\,t'}{1+0{,}003665\,t}[1+3\beta(t-t')] - (M-M')}$$

Die Formel vereinfacht und die Fehlerquellen verringern sich, wenn man $M = M'$ setzen kann, was der Fall ist, falls sich der Ballon $A$ beim Abbrechen der Spitze $c$ unter Wasser vollkommen mit Wasser anfüllt. Man erreicht dieses, wenn man die Füllung des Ballons mit Chloroformdampf derart ausführt, dass nach Verdampfen der zuerst eingesogenen Flüssigkeit des Rohr $c\,d$ mit vorgewärmtem Chloroform zum Teil angefüllt und der Apparat mit Stativ aus dem warmen Wasser herausgehoben wird, bis das Chloroform gerade vollständig durch $c$ eingetreten ist. Man verdampft abermals und kann durch ein- oder zweimalige Wiederholung dieser Operation alle Luft aus $A$ und $b\,c$ austreiben. Für genaue Bestimmungen, zu denen genügend Material vorhanden ist, empfiehlt sich das zuletzt angegebene Verfahren, zumal es die Ausführung der Wägungen und die Rechnung vereinfacht. In diesem Falle ist die Dampfdichte

$$d = \left(\frac{m'-m}{M-m}\cdot\frac{Q-\lambda'}{\lambda'} + 1\right)[1-3\beta(t-t')]\frac{b'}{b}\frac{1+0{,}003665\cdot t}{1+0{,}003665\cdot t'}$$

Wie gross wurde nach obigem Versuch das Molekulargewicht des Chloroforms gefunden?

— - —— —

Bei allen Dampfdichtebestimmungen ist darauf zu achten, dass der Dampf, dessen Gewicht, oder Volumen man bestimmt, sich im normalen Gaszustande (?) befindet, denn nur in diesem Falle ist der Satz von Avogadro zur Berechnung des Molekulargewichtes aus der Dichte anwendbar. Für jede Substanz giebt es einen gewissen Temperaturintervall, innerhalb welchem die Dampfdichte der Substanz mit steigender Temperatur abnimmt; das ist das Dissociationsgebiet des Dampfes. Will man das unbekannte Molekulargewicht einer neuen Verbindung sicher ermitteln, so muss man daher bei zwei verschiedenen Temperaturen die Dampfdichte nehmen; nur in dem Fall, dass bei zwei Temperaturen dasselbe $d$ gefunden wird, darf man diesen Wert zur Berechnung des Molekulargewichtes verwenden. Als Heizflüssigkeiten kann man sich einer Anzahl von Körpern bedienen, deren Siedepunkte in einer diesem Kapitel angehängten Tabelle aufgeführt sind.

Um höhere Temperaturen zu erreichen, benutzt man einen Perotschen Ofen.

Soll die Dichte einer Substanz, deren Dämpfe sich mit dem Sauerstoff der Luft zersetzen, nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer bestimmt werden, so ist vor Beginn der Bestimmung die Luft aus dem Apparat durch Einleiten von Stickstoff, oder von Kohlensäure zu verdrängen. Dissociirt eine Substanz beim Verdampfen schon an und für sich, so ist ihre Dampfdichte unter vermindertem Druck zn bestimmen (Methode von A. W. Hofmann).

Verwertung der Dampfdichtebestimmungen zur Ermittelung der Wertigkeit eines Elementes; Beispiele?

---

## 2. Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung ihrer Lösungen.

Löst man eine Substanz in einer Flüssigkeit auf, so wird der Gefrierpunkt der letzteren annähernd proportional der Quantität aufgelöster Substanz erniedrigt.

Bringt man verschiedene Körper in Mengen, die dem Verhältniss ihrer Molekulargewichte entsprechen, in gleich grossen Mengen desselben Lösungsmittels zur Lösung, so wird der Gefrierpunkt des Lösungsmittels in den verschiedenen Fällen eine gleich grosse Erniedrigung erfahren (Coppet, Raoult). Diejenige, welche eintritt, wenn man Molekulargewichtsgramme (?) in 100 g Lösungsmittel auflöst, nennt man „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" = $K$. Diese Konstante ist für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten bestimmt.

Inwiefern ist $K$ abhängig vom Lösungsmittel, und wie heisst das Raoult'sche Gesetz?

*11. Versuch: Molekulargewichtsbestimmung von Naphtalin in Eisessiglösung mit dem Apparat von Beckmann.*

Zu diesem Versuch stelle man sich aus käuflichem Eisessig durch dreimaliges teilweises Ausfrierenlassen (?) vollkommen wasserfreie Essigsäure dar und verwahre dieselbe in einer gut schliessenden Stöpselflasche.

Hauptbestandteil des Beckmannschen Apparates (Fig. 8) ist das auf $\frac{1}{100}$ Grade geteilte Thermometer. Dasselbe weist auf der Skala nur einen Temperaturintervall von $6^0$ auf, der bei hohen und niederen Temperaturen benutzt werden kann, je nachdem man unter Erwärmen des Quecksilbergefässes bis auf etwas höhere Temperatur, als bei welcher man beobachten will, Quecksilber in das am Thermometer oben

befindliche Reservegefäss übersteigen lässt und dann durch schwaches Klopfen den Faden abreisst, oder indem man aus dem Reservegefäss mehr Quecksilber durch den Thermometerfaden unter Erkalten des Instrumentes in die Kugel hineinzieht und dann den Faden abreist.

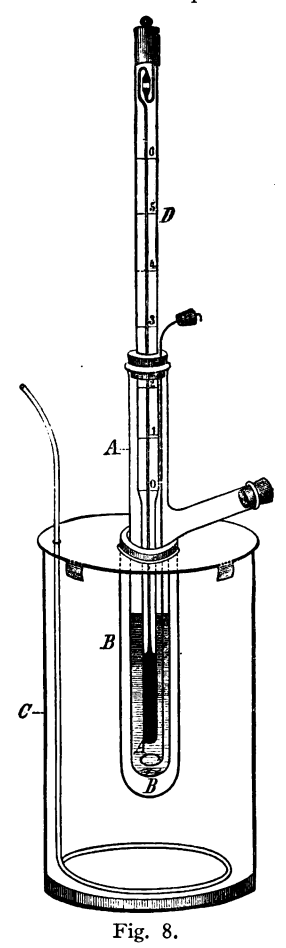


Fig. 8.

Stelle das Thermometer gemäss dem Gefrierpunkt des Eisessigs so ein, dass es beim Eintauchen in Wasser von 16—17° auf ungefähr den fünften Grad der Skala einsteht. Dann bringe in das leere trockene Gefäss *A*, dessen beiden Öffnungen verkorkt sind, zur Wägung, fülle es zur knappen Hälfte mit Eisessig und wäge das verkorkte Gefäss abermals; die Gewichtsdifferenz giebt die Menge *(G)* des angewandten Lösungsmittels an.

Man werfe einige scharfkantige Platinschnitzel in das Gefäss (?), setze den Rührdraht und das Thermometer *D* in der in der Figur verzeichneten Weise in *A* ein; das seitliche Ansatzrohr von *A* bleibt verschlossen. Das becherförmige Gefäss *C* ist vollständig mit Eiswasser und Stückchen von Eis gefüllt, und der Apparat *A* wird in das ins Eiswasser hineinragende Rohr *B* gesenkt. Welchen Zweck hat *B*?

Der grosse Rührer in *C*, sowie der kleine Rührer in *A*

werden regelmässig in Bewegung gehalten, während der Faden des Thermometers sinkt, bis die Ausscheidung des Lösungsmittels beginnt. Von diesem Moment an steigt der Quecksilberfaden um einen kleinen Intervall (?) und fällt dann abermals durch Erkalten der erstarrten Masse. Der beim vorübergehenden Steigen des Thermometers erreichte höchste Punkt wird als Gefrierpunkt des Lösungsmittels notiert. Der Apparat *A* wird aus *B* herausgehoben, der Eisessig durch leichtes Anwärmen des Apparates mit der Hand zum vollständigen Schmelzen gebracht und die Gefrierpunktsbestimmung noch ein- oder zweimal vorgenommen. Der Gefrierpunkt $t$ wird als bekannt angesehen, sowie zwei hintereinander ausgeführte Bestimmungen dasselbe Resultat ergeben haben.

Das Naphtalin befindet sich in einem Wägeröhrchen, das länger ist als das am Apparat *A* vorhandene seitliche Ansatzrohr. Durch dieses werden ungefähr 0,5 g Substanz *(g)* in den Eisessig eingewogen; das Thermometer wird hierbei für einen Moment aus *A* soweit herausgehoben, dass das Naphtalin nicht gegen Teile des Thermometers fällt, welche späterhin nicht in den Eisessig tauchen. Nachdem alle Substanz sorgfältig zur Lösung gebracht ist, wird eine Gefrierpunktsbestimmung der Auflösung in beschriebener Weise ausgeführt und die Bestimmung wiederholt, um zwei übereinstimmende Werte zu erhalten. Gefundener Gefrierpunkt $= t_1$.

$t—t_1$ = Gefrierpunktserniedrigung für Auflösung von $g$ Gramm Substanz in $G$ Gramm Lösungsmittel.

Da die Konstante $K$ (molekulare Gefrierpunktserniedrigung) empirisch gefunden ist durch Untersuchung einer Lösung, die 100 g Lösungsmittel enthielt, so ist der Naphtalingehalt der obigen Eisessiglösung zunächst auf 100 g Lösungsmittel umzurechnen

$$g : G = x : 100$$

$$x = 100 \frac{g}{G}$$

Entspräche zufällig $100 \frac{g}{G}$ in Grammen dem Molekulargewicht $(m)$ der untersuchten Substanz, so würde nach dem COPPET-RAOULTschen Satz durch den Versuch direkt die Gefrierpunktserniedrigung $K$ beobachtet worden sein; in der That wurde jedoch nur eine solche von $(t - t_1)$ gefunden.

$$100 \frac{g}{G} : (t - t_1) = m : K$$

$$m = 100\, K \frac{g}{G(t - t_1)}.$$

Nach dieser Methode ist das Molekulargewicht einer Substanz nur in verdünnten Lösungen bestimmbar; bei Untersuchung konzentrierterer Auflösungen findet man zu hohe Werte (?). Man führe deshalb nach Beendigung obiger Bestimmung durch das seitliche Ansatzrohr von $A$ abermals ca. 0,5 g Naphtalin ein und führe eine zweite Molekulargewichtsbestimmung aus; $g$ ist jetzt gleich der Summe der bei beiden Versuchen eingeführten Naphtalinmengen. Haben beide Bestimmungen von $m$ annähernd den gleichen Wert ergeben, so ist hierdurch allein der Beweis erbracht, dass man unter richtigen Versuchsbedingungen gearbeitet hat; ergab die zweite Bestimmung einen bedeutend höheren Wert für $m$ als der erste Versuch, so ist eine neue Bestimmung mit bedeutend geringeren Substanzmengen auszuführen. Es ist deshalb zu empfehlen, stets zum mindesten 2 bis 3 Gefrierpunktsbestimmungen von Lösungen wachsender Konzentration hintereinander auszuführen.

Obiges Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung ist nicht anwendbar, wenn das Lösungsmittel chemisch auf die

zu untersuchende Substanz einwirkt, was z. B. auch durch Anlagerung von Molekeln des Lösungsmittels an die in das Lösungsmittel gebrachten Substanzmolekel eintreten kann. Die Anzahl der in der Auflösung befindlichen physikalischen Molekel (?) ist in diesem Falle kleiner als die Summe der ursprünglich im angewandten Lösungsmittel und der angewandten Substanz vorhandenen Molekel; das Molekulargewicht wird zu gross gefunden (?).

Um sich bei Molekulargewichtsbestimmungen unbekannter Verbindungen gegen letztere Einflüsse zu schützen, thut man daher gut, die Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Diese RAOULTsche Methode findet die häufigste Anwendung zur Untersuchung indifferenter organischer Verbindungen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung von Salzen, starken Säuren, oder Basen ist die Methode der Gefrierpunktsbestimmung verdünnter Lösungen zumeist nicht verwendbar. Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Dissociationshypothese verdünnter Auflösungen?

*12. Versuch: Molekulargewichtsbestimmung von Azobenzol in Phenollösung mit dem EYKMANschen Apparat.*

Eine Reihe von Körpern mit höherem Schmelz-, beziehungsweise Gefrierpunkt besitzt eine verhältnismässig grosse molekulare Gefrierpunktserniedrigung $(K)$. Kann man solche Körper, wie Phenol, Naphtalin u. s. w. als Lösungsmittel verwenden, so bedarf man keines so feinen Instrumentes, sondern kann sich mit Vorteil des einfacheren Apparates von EYKMAN bedienen. Derselbe besitzt ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer, an dem ebenso wie beim BECKMANNschen Thermometer sich oben ein kleines Reservegefäss zur Aufnahme und Abgabe von Quecksilber befindet. Stelle das Thermometer für Phenol so ein, dass die oberen

Grade einer wirklichen Temperatur zwischen 36 und 39° entsprechen.

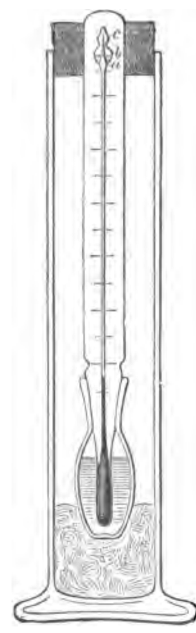


Fig. 9.

Welche drei besonderen Vorteile bietet Phenol als Lösungsmittel dar?

Das Thermometer verschliesst als eingeriebener Stöpsel das Gefäss, welches zur Aufnahme des Phenols und Azobenzols dient; die Öffnung dieses Gefässes ist weit, so dass bequem direkt eingewogen werden kann. Das eingewogene, möglichst wasserfreie Phenol wird gerade eben zum vollständigen Schmelzen gebracht und der Erstarrungs- oder Gefrierpunkt bestimmt, indem man den ganzen Apparat, wie in der Fig. 9 verzeichnet, in einen Glaszylinder senkt, durch dessen Stopfen das Instrument in bestimmter Lage festgehalten wird. Unter sanftem Hin- und Herschwenken des Apparates und somit des Lösungsmittels wird das Ganze dem Erkalten an der Luft überlassen und die Bestimmung sonst in allen Dingen wie bei Versuch 11 ausgeführt.

---

## 3. Molekulargewichtsbestimmung eines Körpers durch Siedepunktsbeobachtung seiner Lösungen.

Löst man einen festen Körper in Wasser, oder einem anderen Lösungsmittel, so besitzt diese Auflösung einen höheren Siedepunkt, als das Lösungsmittel selbst, d. h. durch Auflösen der Substanz wird der Dampfdruck (?) der Lösung vermindert. Wie gross ist der Dampfdruck einer Lösung bei ihrem Siedepunkt?

Die Abhängigkeit der Dampfdruckspannung, beziehungsweise des Siedepunktes einer Lösung von der Menge aufgelöster Substanz kann auf zwei Wegen bestimmt werden:

1) Durch direkte Bestimmung des Siedepunktes der Lösung und des Lösungsmittels, d. h. Temperaturbestimmung gleichen Dampfdruckes,

2) durch Dampfdruckbestimmung bei gleichen Temperaturen.

„Die Verminderung des Dampfdruckes, oder die Erhöhung des Siedepunktes eines Lösungsmittels durch aufgelöste Stoffe ist proportional der Menge aufgelöster Substanz.“ (WÜLLNER, RAOULT, BECKMANN.)

Löst man analog wie bei der Ermittelung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht einer Substanz, in Grammen ausgedrückt, in 100 Grammen Lösungsmittel auf und bestimmt die hierdurch hervorgerufene Erhöhung des Siedepunktes der Lösung, so gelangt man zu einer für das Lösungsmittel charakteristischen, annähernd konstanten Grösse, die unabhängig ist von der Natur der aufgelösten Substanz; diese Konstante — $K_S$ — nennt man nach BECKMANN „molekulare Siedepunktserhöhung.“[1]

*13. Versuch: Molekulargewichtsbestimmung vvn Salicylsäure durch Siedepunktsbeobachtung ihrer ätherischen Lösung.* Man verwende den von E. BECKMANN beschriebenen Apparat.

Als Siedegefäss dient das in der Fig. 10[2] mit *A* bezeich-

[1] Dieselbe wird in Wirklichkeit experimentell so ermittelt, dass man für eine Auflösung von Dezigrammen, oder nur wenigen Grammen Substanz bekannten Molekulargewichtes in 100 Grammen Lösungsmittel die Siedepunktserhöhung feststellt und aus dieser im Verhältnis der Menge angewandter Substanz zum Molekulargewicht derselben die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet.

[2] Zeitschr f. physik. Chem. 4, 543.

nete Kölbchen, in welches am Boden ein dicker Platindraht als Vorrichtung zur Siedeerleichterung (?) eingeschmolzen ist.

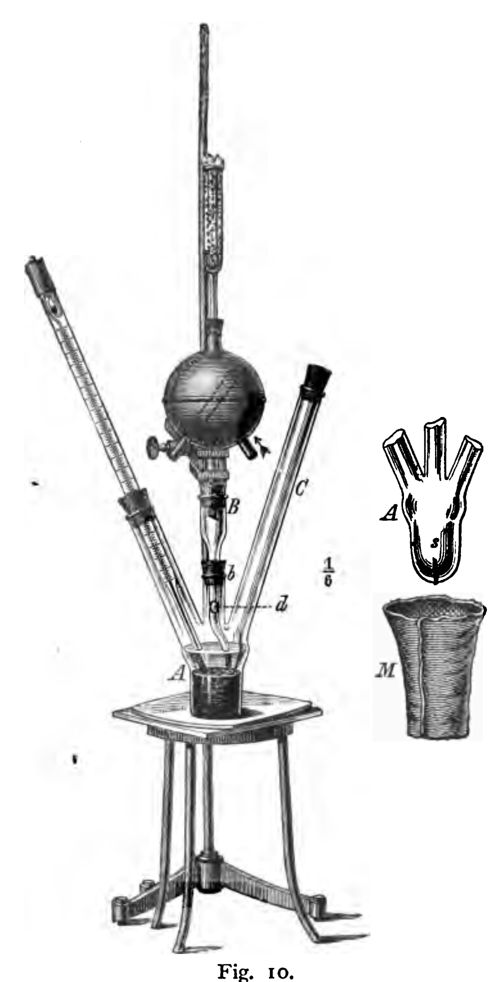



Fig. 10.

Man giebt in das dreifach tubulierte Kölbchen etwa bis zur halben Höhe ein Füllmaterial (z. B. Granaten). In welcher Weise wirkt ein Füllmaterial in einer siedenden Flüssigkeit?

Mittelst Kork befestige man dann ein BECKMANNsches Thermometer in dem weiteren Röhrenansatz so, dass es die Granaten fast berührt, und ferner im mittleren Tubus *b* das Rückflussrohr *B* in der Weise, dass das Dampfloch *d* als Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht. Zugleich ist das Rückflussrohr um seine Axe so zu drehen, dass es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das Einbringen der Substanz durch *C* hindert.

In dieser Beschickung wird der Apparat in ein Becherglas gestellt, auf einer guten Hand- oder Standwage auf Dezigramme genau tariert und mit so viel Äther angefüllt, bis das Thermometergefäss ganz eingetaucht ist. Nachdem das Gewicht des eingefüllten Äthers (= *G*) festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen, sowie um den unteren Teil der Röhren einen Mantel *M* aus Asbestgewebe, der unten durch Stellen des ganzen Apparates auf eine doppelte Asbestplatte, und oben durch Ausstopfen mit Watte abgeschlossen wird.

Als Wärmequelle diene für den leichtsiedenden Äther eine kleine leuchtende Flamme, welche ein Bunsenbrenner nach entfernter Brennerröhre liefert. Man erwärme langsam und vorsichtig zum Sieden und erhalte die Flüssigkeit eben im Sieden, so dass 6—10 Tropfen per Minute vom Rohr des Kühlers in den Vorstoss abtropfen. Das Thermometer steigt langsam längere Zeit (über eine Stunde) und die Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels wird erst als beendigt angesehen, wenn sich die Temperatur innerhalb 5 Minuten nicht, oder nur mehr um wenige Tausendstelgrade ändert. Gefundener Siedepunkt = *t*.

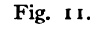


Fig. 11.

Man entfernt hierauf die Flamme und lässt den Äther vorübergehend erkalten, um ohne Verlust an Lösungsmittel das Rohr *C* öffnen und ungefähr 0,5 Gramm Salicylsäure *(g)* einwägen zu können. Zum Einwägen bedient man sich eines langen Wägerohres, das man in *C* unter Neigen des Apparates einführt. Für zähflüssige Substanzen bedient man sich eines dem Apparat beigegebenen Ventileimerchens (Fig. 11) und für Flüssigkeiten einer Einfüllpipette (Fig. 12).

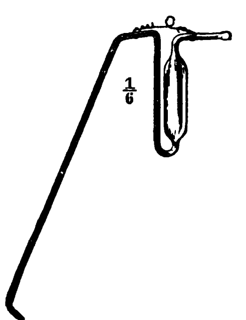


Fig. 12.

Nach vollständiger Auflösung der Substanz wird eine zweite Siedepunktsbestimmung in der gleichen Weise vorgenommen; gefundener Siedepunkt $= t_1$.

$t_1 - t =$ gefundene Siedepunktserhöhung.

$$g : G = x : 100,$$

d. h. $100 \frac{g}{G}$ gr Substanz in 100 gr Äther aufgelöst, bewirkten eine Siedepunktserhöhung von $(t_1 - t)^0$,

$K_S$, molekulare Siedepunktserhöhung für Äther $= 21 \cdot 1^0$

$$100 \frac{g}{G} : (t_1 - t) = m : K_S$$

Molekulargewicht $m = 100\, K_S \frac{g}{G\,(t_1 - t)}$.

# Anhang.

## *1. Spannkraft des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilberdruck nach* REGNAULT.

| Temp. | Spannkraft | Temp. | Spannkraft | Temp. | Spannkraft |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 4,6 | 11° | 9,8 | 21° | 18,5 |
| 1 | 4,9 | 12 | 10,4 | 22 | 19,7 |
| 2 | 5,3 | 13 | 11,1 | 23 | 20,9 |
| 3 | 5,7 | 14 | 11,9 | 24 | 22,2 |
| 4 | 6,1 | 15 | 12,7 | 25 | 23,6 |
| 5 | 6,5 | 16 | 13,5 | 26 | 25,0 |
| 6 | 7,0 | 17 | 14,4 | 27 | 26,5 |
| 7 | 7,5 | 18 | 15,4 | 28 | 28,1 |
| 8 | 8,0 | 19 | 16,3 | 29 | 29,8 |
| 9 | 8,5 | 20 | 17,4 | 30 | 31,6 |
| 10 | 9,1 | | | | |

## *2. Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimeter Quecksilberdruck nach* REGNAULT.

| Temp. | Spannkraft | Temp | Spannkraft | Temp. | Spannkraft | Temp. | Spannkraft |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,02 | 80° | 0,35 | 160° | 5,9 | 240° | 58,8 |
| 20 | 0,04 | 100 | 0,75 | 180 | 11,0 | 260 | 96,7 |
| 40 | 0,08 | 120 | 1,5 | 200 | 19,9 | 280 | 155,2 |
| 60 | 0,16 | 140 | 3,1 | 220 | 34,7 | 300 | 242,2 |

*Spezifisches Gewicht des Wassers bei Temperaturen zwischen* $0^0$ *und* $100^0$, siehe Anhang zu Kapitel I.

*Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen.*

| Temperatur | Spez. Gewicht | Nach Angabe von |
|---|---|---|
| $0^0$ | 13,5959 | REGNAULT |
| 4 | 13,5854 | VOLKMANN |
| 10 | 13,5707 | „ |
| 15 | 13,5584 | „ |
| 17 | 13,5569 | KUPFFER |
| 20 | 13,5461 | VOLKMANN |
| 26 | 13,535 | KUPFFER |
| 30 | 13,5217 | VOLKMANN |

*Spezifische Gewichte und Litergewichte einiger Gase.*

| | Spezifische Gewiche nach REGNAULT | | 1 l Gas wiegt im Normalzustande: Gramme |
|---|---|---|---|
| | bei $0^0$ und 760 mm bezogen auf Wasser von $4^0$ | bezogen auf Luft unter gleichen Temperatur u. Druckverhältnissen | |
| Luft . . . | 0,0012928 | 1,00000 | 1,2932 |
| Sauerstoff . | 0,0014293 | 1,10563 | 1,4300 |
| Stickstoff . | 0,0012557 | 0,97137 | 1,2562 |
| Wasserstoff . | 0,00008954 | 0,06926 | 0,0896 |
| Kohlensäure | 0,001977 | 1,529 | 1,9663 |

*Siedepunkte von Flüssigkeiten, welche für Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen als Erhitzungsflüssigkeiten zu empfehlen sind.*

| Erhitzungsflüssigkeit | Siedepunkt | Erhitzungsflüssigkeit | Siedepunkt |
|---|---|---|---|
| Benzol . . . | $80^0$ | Diphenylamin . | $301^0$ |
| Wasser . . . | 100 | Quecksilber . . | 357 |
| Toluol . . . | 111 | Antimontrijodid . | 401 |
| Isoamylacetat . | 139 | Schwefel . . . | 448 |
| Anilin . . . . | 184 | Phosphorpenta- | |
| Nitrobenzol . . | 209 | sulfid . . . | 518 |
| Eugenol . . . | 250 | Zinnchlorür . . | 606 |

*Spezifisches Gewicht der trockenen Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken nach R. Kohlrausch und E. Regnault.*

| Temp. | Barometerstand | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 700 mm | 710 mm | 720 mm | 730 mm | 740 mm | 750 mm | 760 mm | 770 mm |
| 0° | 0,001191 | 0,001208 | 0,001225 | 0,001242 | 0,001259 | 0,001276 | 0,001293 | 0,001310 |
| 5 | 1169 | 1186 | 1203 | 1219 | 1236 | 1253 | 1270 | 1286 |
| 10 | 1149 | 1165 | 1181 | 1198 | 1214 | 1231 | 1247 | 1263 |
| 11 | 1145 | 1161 | 1177 | 1194 | 1210 | 1226 | 1243 | 1259 |
| 12 | 1141 | 1157 | 1173 | 1189 | 1206 | 1222 | 1238 | 1255 |
| 13 | 1137 | 1153 | 1169 | 1185 | 1202 | 1218 | 1234 | 1250 |
| 14 | 1133 | 1149 | 1165 | 1181 | 1197 | 1214 | 1230 | 1246 |
| 15 | 1129 | 1145 | 1161 | 1177 | 1193 | 1209 | 1225 | 1242 |
| 16 | 1125 | 1141 | 1157 | 1173 | 1189 | 1205 | 1221 | 1237 |
| 17 | 1121 | 1137 | 1153 | 1169 | 1185 | 1201 | 1217 | 1233 |
| 18 | 1117 | 1133 | 1149 | 1165 | 1181 | 1197 | 1213 | 1229 |
| 19 | 1113 | 1129 | 1145 | 1161 | 1177 | 1193 | 1209 | 1224 |
| 20 | 1109 | 1125 | 1141 | 1157 | 1173 | 1189 | 1204 | 1220 |
| 21 | 1106 | 1121 | 1137 | 1153 | 1169 | 1185 | 1200 | 1216 |
| 22 | 1102 | 1118 | 1133 | 1149 | 1165 | 1181 | 1196 | 1212 |
| 23 | 1098 | 1114 | 1130 | 1145 | 1161 | 1177 | 1192 | 1208 |
| 24 | 1095 | 1110 | 1126 | 1141 | 1157 | 1173 | 1188 | 1204 |
| 25 | 1091 | 1106 | 1122 | 1138 | 1153 | 1169 | 1184 | 1200 |
| 30 | 1073 | 1088 | 1103 | 1119 | 1134 | 1149 | 1165 | 1180 |

*Schmelzpunkte und molekulare Gefrierpunktserniedrigungen von verschiedenen Lösungsmitteln.* (RAOULTsche Methode.)

| Lösungsmittel | Schmelzpunkt | Molekulare Erniedrigung des Gefrierpunktes für 100 gr Lösungsmittel |
|---|---|---|
| Wasser . . . . . . . . | $0^0$ | 18,5 |
| Essigsäure . . . . . . . | 16,7 | 38,6 |
| Ameisensäure . . . . . | 8,5 | 27,7 |
| Benzol . . . . . . . . | 6,0 | 50,0 |
| Nitrobenzol . . . . . . . | 3,0 | 70,7 |
| Aethylendibromid . . . . | 9,0 | 118,0 |
| Phenol . . . . . . . . | 40 | 74 |
| Naphtalin . . . . . . . . | 79,2 | 69 |
| *p*-Toluidin . . . . . . . | 45 | 51 |
| Diphenylamin . . . . . | 54 | 88 |
| α-Naphtylamin . . . . . | 50 | 78 |
| Laurinsäure . . . . . . . | 43,6 | 44 |
| Palmitinsäure . . . . | 62 | 44 |

*Siedepunkte und molekulare Siedepunktserhöhungen für verschiedene Lösungsmittel.*

| Lösungsmittel | Siedepunkt | Molekulare Erhöhung des Siedepunktes für 100 gr Lösungsmittel |
|---|---|---|
| Benzol . . . . . . . . . | $80,3^0$ | 26,7 |
| Chloroform . . . . . . . | 61,2 | 36,6 |
| Schwefelkohlenstoff . . . | 46,2 | 23,7 |
| Essigsäure . . . . . . . | 118,1 | 25,3 |
| Aethylalkohol . . . . . . | 78,3 | 11,5 |
| Aethylacetat . . . . . . . | 74,6 | 26,1 |
| Aethyläther . . . . . . . | 34,97 | 21,1 |
| Aceton . . . . . . . . . | 56,3 | 16,7 |
| Wasser . . . . . . . . | 100 | 5,2 |
| Aethylenbromid . . . . . | 131,6 | 63,2 |

## III. Kapitel.

# Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.

Maaseinheit bei Wärmemessungen ist eine Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g Wasser von $0^0$ auf $1^0$ zu erwärmen.

Diejenige Anzahl von Kalorien, welche man verbraucht, um 1 g irgend eines anderen Körpers von $0^0$ auf $1^0$ zu erwärmen, ist der Ausdruck für die spezifische Wärme dieses Körpers.

Was ist „Wärmekapazität" eines Körpers und woher stammt dieser Ausdruck?

Beispiel: Wie gross ist die Wärmekapazität von 56 g eines Körpers, dessen spezifische Wärme = 0,5 ist?

Definition von mechanischem Wärmeäquivalent?

Prinzip der Bestimmung der spezifischen Wärme nach der Mischungsmethode: Man erwärmt gewogene Gramme *(M)* eines Körpers, dessen spezifische Wärme *(c)* bestimmt werden soll, auf $T^0$, wirft den Körper in *m* Gramme Wasser von der niedrigeren Temperatur $t^0$. Unter Umrühren nimmt das Wasser so viel Wärme auf, als der Körper abgiebt; höchster Stand des im Wasser befindlichen Thermometers: $t_1{}^0$. Wie gross berechnet sich aus diesen Daten die spezifische Wärme *c* des untersuchten Körpers?

Prinzip der Eiskalorimetrie nach Bunsen: dieselbe beruht darauf, dass 1 g Eis von $0^0$ zur Umwandlung in 1 g Wasser von $0^0$ 80,03 Kalorien verbraucht — (latente) Schmelzwärme — und hierbei eine Kontraktion von 0,09069 cc erleidet. Wird die Volumverminderung, welche beim

Schmelzen einer bestimmten Menge von Eis eintritt, empfindlich messbar gemacht, so wird hierdurch zugleich die vom Eis beim Schmelzen aufgenommene Wärme gemessen:

0,09069 cc Kontraktion entsprechen 80,03 Kalorien
1 cc „ entspricht 882,5 Kalorien.

*14. Versuch: Bestimmung der spezifischen Wärme des Platins mit dem Eiskalorimeter von* B*UNSEN*.

Das Eiskalorimeter (siehe Fig. 13) besteht im Wesentlichen aus einem birnförmigen Gefäss *A*, in welches oben

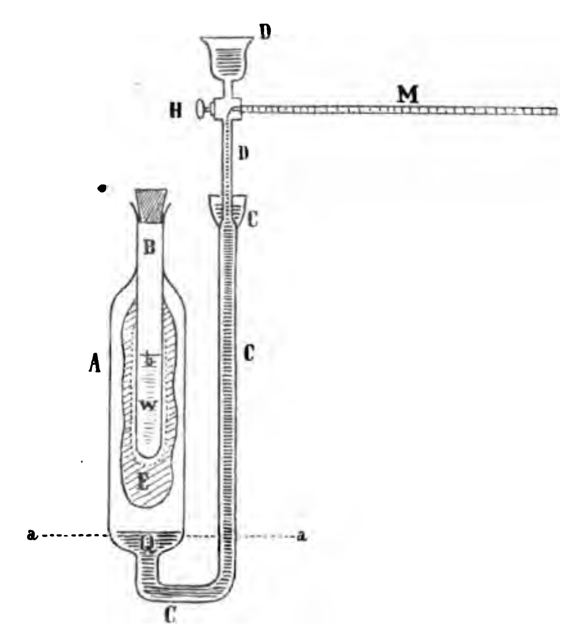



Fig. 13.

ein Rohr *B* von der Form eines grösseren Reagenscylinders eingeschmolzen ist. Unten steht *A* in Verbindung mit einem U-förmig gebogenem Rohr *C*, in welches bei der Erweiterung (oberes *C* in der Figur) ein eingeschliffenes Trichter-

rohr mit Dreiweghahn *H* und Messrohr *M* eingesetzt werden kann.

Zunächst fülle man *A* mit luftfreiem Wasser an: Man lege den Apparat nach Entfernung des Trichterrohres *D* so, dass *C* über *A* ist und fülle das Instrument zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser. Der Apparat wird dann, mit den Mündungen nach unten gekehrt, in ein Stativ eingespannt, die Mündung von *C* in Wasser, welches in einem Becherglase im steten Sieden erhalten wird, eingetaucht und das in *A* befindliche Wasser unter vorsichtigem Erwärmen so lange gekocht, bis es zu $\frac{1}{3}$ seines Volumens verdampft und in das Becherglas hinüber destilliert ist (?). Entfernt man die zum Erhitzen dienende Lampe, so füllt sich das Instrument von selbst mit luftfreiem Wasser.

Man lasse erkalten, stelle den Apparat erst dann aufrecht, ohne dass aus *C* Wasser ausfliesst, und fülle frisch ausgekochtes Quecksilber bis *a*.....*a* ein, so dass das Quecksilberniveau im Gefäss *A* und Rohr *C* gleich hoch steht. Das noch in *C* befindliche Wasser wird abgehebert, das Rohr selbst durch längeres Durchsaugen eines trockenen Luftstromes von aller Feuchtigkeit befreit und dann Quecksilber blasenfrei in *C* bis oben eingefüllt.

Hierauf bringe man etwas über die Hälfte des in *A* befindlichen luftfreien Wassers zum Gefrieren und zwar so, dass sich ein Eiscylinder um *B* ansetzt. Zu diesem Zweck fülle man in *B* etwas Alkohol und senke in denselben wiederholt ein Reagensglas mit einer Kältemischung (Schnee und Chlorcalcium), oder man giesse 15—20 cc flüssiges Ammoniak in *B* und lasse verdunsten.

Nachdem der Eiscylinder *E* gebildet, entferne man alle Flüssigkeitsreste aus *B* mit einer Pipette und fülle hierfür reines Wasser von 1—2$^0$ bis *b* ein. Hierdurch wird bei Ab-

kühlung des Wassers *W* auf $0^0$ das dem Gefässe *B* zunächst befindliche Eis geschmolzen, um etwa vorhandene Spannung der Eisoberfläche aufzuheben. Hierauf setze das Trichterrohr *D* unter Quecksilber bei *C* ein, fülle *D* mit Quecksilber, lasse durch den Dreiweghahn von *D* aus einen Quecksilberfaden in das Messrohr *M* einfliessen und verbinde nach Drehung des Hahnes *H* um $180^0$ das Innere von *M* mit dem Quecksilber *Q* des Kalorimeters. Wird dann durch Einwerfen eines erwärmten Gegenstandes in das Wasser *W* von $0^0$, der Gegenstand selbst auf $0^0$ abgekühlt und eine entsprechende Menge Eis zum Schmelzen gebracht, so macht sich die eintretende Kontraktion durch Steigen des Quecksilbers bei *a* . . . . . *a* und Bewegung des Quecksilberfadens in *M* in der Richtung gegen *D* hin bemerkbar. Durch die Grösse dieses Quecksilberlaufes (Skalengang) wird die von dem zu untersuchenden Körper abgegebene Wärmemenge und somit seine spezifische Wärme gemessen.

Zu diesem Zweck hat man schon vor der Füllung des Apparates mit Wasser vom Trichter *D* aus in das geteilte Rohr *M* etwas Quecksilber eintreten lassen, ferner beobachtet, dass dasselbe einen Faden von *n* Skalenteilen ausmacht und nach dem Ausfliessen in ein Wägeröhrchen *g* Gramme wiegt. Das Volumen *r* eines Skalenteiles ist dann

$$r = \frac{g}{13{,}5959 \cdot n}$$

Nach der von Bunsen festgestellten Beziehung zwischen Kontraktion und aufgenommener Wärme (siehe oben) ist dann der „Wärmewert“ eines Skalenteiles

$$W = \frac{882{,}5 \cdot g}{13{,}5959 \cdot n}$$

Wirft man einen Körper (spezifische Wärme = *c*) vom

Gewicht $G$ und der Temperatur $T$ in das Kalorimeter ein und hat einen Ausschlag von $S$ Skalenteilen, so ist

$S \cdot W = c \cdot GT$, oder die spezifische Wärme

$$c = \frac{S \cdot W}{G \cdot T}$$

Zu einer genauen spezifischen Wärmebestimmung verpacke man den Apparat, sowie der Eiscylinder gebildet und in $C$ das Quecksilber eingefüllt ist, sorgfältig in einen Thermostaten von 0° (Füllung des Thermostaten?). Die Zimmertemperatur befinde sich am besten nur wenige Grade über 0° und nie unter 0° (?).

Vor der eigentlichen Bestimmung überlasse man den Apparat 2—3 Tage sich selbst, fülle nur reinen Schnee, oder chemisch reines Eis in den Thermostaten nach. Zumeist unter Rücklauf des Quecksilberfadens gelangt der Apparat allmählich zu einer fast konstanten Temperatur; hat sich der Quecksilberfaden in $M$ fast bis an $D$ zurückgezogen, so lasse man aus dem Trichter eine neue Quantität einfliessen und verbinde diese durch Drehung des Hahnes $H$ wieder mit $C$. Man notiere dann jede halbe Stunde den Stand des Quecksilbers und beginne mit der Erhitzung des zu bestimmenden Platinbleches, sowie der Skalengang = 0 ist, oder nur mehr wenige Skalenteile per halbe Stunde beträgt.

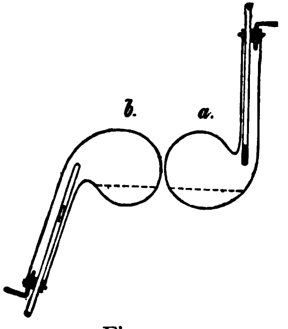


Fig. 14.

Verwende 0,5—1 g Platinblech zur Bestimmung und erhitze dieselben in einem Apparat der abgebildeten Form (Fig. 14) eine Stunde lang auf 100°[1]. Diese Anordnung

[1] Das Kalorimeter ist hierbei sorgfältigst durch zwischengestellte Asbestpappen vor Wärmestrahlung zu schützen.

ist von L. F. Nilson und O. Pettersson angegeben und gestattet, während die Erhitzungsflüssigkeit im Sieden bleibt, den Apparat durch eine einfache Drehung aus der Stellung *a* in Stellung *b* zu bringen und sicher den erhitzten Körper in das Kalorimetergefäss *B* einzuwerfen.

Man notiere den Quecksilberstand:

1. eine halbe Stunde vor Einwerfen des Körpers,
2. im Moment des Einwerfens,
3. eine halbe Stunde nach dem Einwerfen der Substanz,
4. eine ganze „ „ „ „ „ „

Die Differenz zwischen Ablesung 2 und 3 ergiebt den durch Einführen der Substanz in das Kalorimeter bewirkten Ausschlag. Diese Grösse ist zu korrigieren, indem das Mittel aus den beiden Differenzen zwischen den Ablesungen 1 und 2, sowie 3 und 4 als mittlerer Skalengang in Rechnung gebracht wird. — Begründung.

---

Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Atomgewichten der Elemente — Gesetz von Dulong und Petit.

Einfache Definition von Atomwärme? Definition von Äquivalentgewicht und von Atomgewicht der Elemente. Wie bestimmt man das Äquivalentgewicht eines Elementes, und welche verschiedenen Wege giebt es, um aus dem Äquivalentgewicht das Atomgewicht abzuleiten?

---

IV. Kapitel.

# Methoden der qualitativen Spektralanalyse.

## 1. Arbeiten mit einem einfachen Spektralapparat nach Bunsen.

Zur Beobachtung diene zunächst ein gewöhnlicher Spektralapparat in der Form, wie sie von Bunsen und Kirchhoff angegeben ist (Fig. 15). Die Hauptbestandteile sind

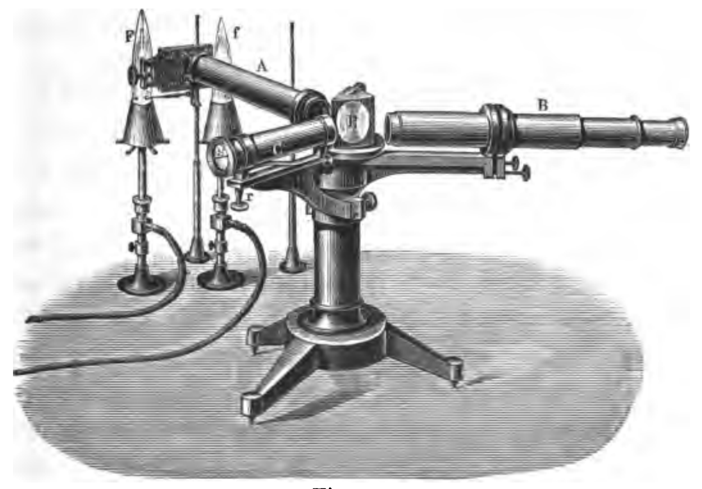



Fig. 15.

das Kollimatorrohr *A*, Prisma *P*, Beobachtungsfernrohr *B* und Skalenrohr *C*.

Das Kollimatorrohr besitzt zunächst dem Prisma eine Linse und am anderen Ende des Rohres einen im Rohr verschiebbaren Wollastonschen Spektralspalt. In welcher

Entfernung von der Linse soll sich der Spalt befinden? Zweck des Kollimators?

Das Prisma eines gewöhnlichen Apparates besteht aus Flintglas und besitzt einen brechenden Winkel von $60^0$. Definition von Ablenkung und von Dispersion? Unterschied zwischen Crown- und Flintglas in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und optischen Eigenschaften? — Die Dispersion eines Prismas wächst mit der Grösse des brechenden Winkels. Weshalb bedient man sich zumeist der $60^0$ Prismen und nicht solcher mit grösserem brechenden Winkel? Das Prisma *P* lenkt ab und dispergirt die aus dem Kollimator *A* kommenden Strahlen und wirft dieselben auf das Objektiv von *B*.

Das Beobachtungsfernrohr *B* ist ein achromatisches Fernrohr von durchschnittlich 7maliger Vergrösserung, das bei Einstellung auf ∞ (?) im Stande ist, parallel aus dem Kollimator austretende und nach der Ablenkung durch *P* parallel auf *B* auffallende Strahlen gleicher Farbe zu einer Linie, einem farbigen Abbild des Spektralspaltes, zu vereinigen.

Um die Erscheinungen im Geschichtsfeld von *B* ihrer gegenseitigen Lage nach messen zu können, bedient man sich des Skalenrohres *C*. Dasselbe trägt eine feine, auf Glas photographierte Skala *S* und am anderen Ende von *C* eine Sammellinse. *S* stehe im Brennpunkt dieser Linse und Letztere sende die von der Skala ausgehenden Strahlen auf die dem Rohr *B* benachbarte Fläche des Prismas, durch welche sie bei richtiger Stellung von *C* (?) auf das Objektiv von *B* reflektiert werden. *B* ist im stande, parallele Strahlen zu vereinigen, und vereinigt somit die Abbilder des Spaltes und das Bild der Skala *S* in einer Ebene.

Der Gang der Lichtstrahlen im Spektralapparat ist schematisch zu zeichnen.

*15. Versuch: Einstellung eines BUNSENschen Spektralapparates der abgebildeten Konstruktion.*

Die vorhandene Einstellung ist zunächst durch willkürliches Drehen und Ausziehen der Rohre *A*, *B* und *C* zu verändern und dann die richtige Einstellung des Apparates nach den oben angegebenen Prinzipien auszuführen. Das Beobachtungsfernrohr *B* ist aus der Fassung herauszuschrauben und mit der Einstellung von *B* zu beginnen. Zur Beleuchtung des Spaltes bediene man sich der durch Kochsalz gelbgefärbten Flamme eines BUNSEN-Brenners.

---

Feste glühende Körper senden Lichtstrahlen aller Brechbarkeiten aus und liefern ein kontinuirliches Spektrum. (Ausnahmen?)

Glühende Dämpfe entsenden nur Lichtstrahlen von bestimmter, für die Materie der Dämpfe charakteristischen Brechbarkeit und erzeugen demnach ein diskontinuirliches Spektrum (?). Erklärung dieser Erscheinung aus der Atom- und Molekulartheorie, Erklärung dafür, dass jedes Element und jede Verbindung in Dampfform ein charakteristisches Emissionsspektrum besitzen? Verwertung der letzteren Thatsache in der analytischen Chemie: Man versetze den zu untersuchenden Körper in glühenden Dampfzustand, untersuche das ausgesandte Licht mit dem Spektroskop und identifiziere die beobachtete Erscheinung mit den Spektrum bekannter Elemente und Verbindungen durch direkten Vergleich (Prinzip des am Spektralspalt befindlichen Vergleichsprisma?), oder unter Benutzung von vorhandenen Tabellen und Tafeln. Zur Übung führe eine möglichst sorgfältige Zeichnung einer Reihe von Emissionsspektren (Herkunft dieser Bezeichnung?) aus:

*16. Versuch: Graphische Darstellung der Flammenspektren von Na, K, Li, Tl, Ca, Sr, Ba, Bo, Pb, Cu.*

Verdampfe die Chloride der aufgeführten Elemente, beim Bor die Borsäure, in der Flamme eines Bunsenbrenners, indem man die Substanz an der Öse eines feinen Platindrahtes zu einer Perle anschmilzt und so in die äussere Oxydationsflamme einführt. Da beim Verdampfen geschmolzener Perlen leicht Rücklauf an den kälteren Teil des Drahtes eintritt, so ist es zu empfehlen, den Platindraht wie abgebildet (Fig. 16) zu biegen, da eine geschmolzene Perle nicht

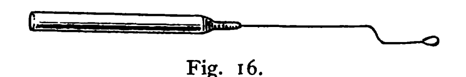


Fig. 16.

leicht an einem Draht hinaufläuft. Der Draht ist in ein Glasrohr eingeschmolzen. Schwermetalle und ihre Verbindungen werden auf einem breitgedrückten Asbestfaden, der in einem Glasrohr steckt, in die Flamme eingeführt.

Die Flammenspektren der aufgeführten Elemente bestehen zum Teil aus scharfen Linien (wovon ist die Breite dieser Linien abhängig?), zum Teil aus breiteren Banden. Wovon hängt es ab, ob ein Körper im glühenden Dampfzustande Linien, oder ob er Spektralbanden, oder ein Gemisch eines Linien- und eines Banden-Spektrums liefert? Man wähle die Breite des Spektralspaltes so, dass die Natriumlinie nur ungefähr $^1/_2$ so breit erscheint wie ein Intervall der Skala.

Alle beobachteten Spektren sind durch Kurven auf käuflichen Skalenstreifen graphisch darzustellen, indem die Breite der Linien und Banden auf der Papierskala entsprechend der Einteilung exakt so breit angegeben wird, wie dieselbe im Apparat beobachtet worden ist, und die

Lichtintensität der Linien und Banden durch grössere, oder geringere Entfernung der Kurve von einer, die Skalenstriche unten begrenzenden Horizontalen zum Ausdruck gelangt. Folgende Figuren 17—19 geben ein Bild der graphischen Darstellung einiger besonders charakteristischer Formen von Linien und Banden.

Fig. 17 zeigt das Lithiumspektrum mit zwei scharf begrenzten Linien verschiedener Länge, entsprechend der verschiedenen Intensität dieser Linien. Die hellste und am längsten verzeichnete Linie eines Spektrums wird als $\alpha$-Linie bezeichnet, die zunächst hellen und an zweiter, dritter Stelle charakteristischen Linien als $\beta$-, $\gamma$-Linien bezeichnet. Die $Li_\alpha$ und $Li_\beta$-linien erscheinen in ihrer ganzen Breite als vollständig gleich hell; die graphische Darstellung muss deshalb die Figuren rechts und links durch Senkrechte begrenzen, da die Intensität sofort soweit steigt, wie sie durch Senkung der Kurve nach unten gekennzeichnet ist. Die Natriumlinie besitzt die grösste Intensität; man giebt dieser Linie in der Zeichnung eine bestimmte Länge und wählt für die anderen Linien die Entfernung der Kurve von der Skalengrundlinie entsprechend der Länge der Natriumlinie und dem geschätzten Intensitätsverhältniss zwischen *Na*-linie und der zu zeichnenden Linie.

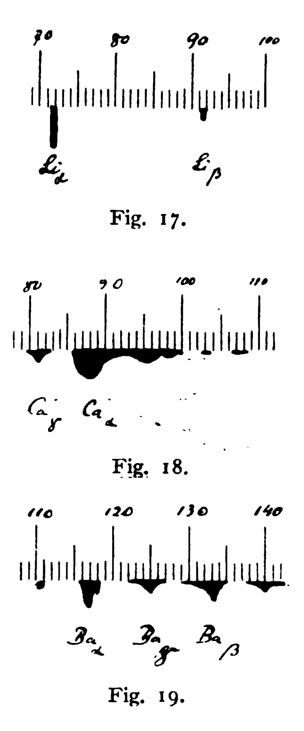


Fig. 18 giebt einen Teil des Calciumspektrums aus den roten Regionen wieder. Es sind Spektralbanden, welche sämmtlich breiter sind, als ein einfaches monochromatisches Abbild des Spaltes. Die Lichtbande sind nicht scharf begrenzt, die Intensität steigt jedoch ziemlich schnell von beiden Seiten nach der Mitte an. Fig. 19 zeigt eine grüne Region aus dem Baryumspektrum. Das Baryum besitzt in diesem Teile des Spektrums schwache Lichtstreifen, welche in der Mitte durch feine, hellere Linien durchzogen sind.

Eine sorgfältige Durchführung von Versuch 16 bietet dem Auge die beste Übung für die schwierigeren quantitativspektralanalytischen Versuche (siehe unten) dar.

*17. Versuch: Ausführung von 7 Analysen auf spektroskopischem Wege.*

Analyse 1 und 2 sind mit dem zu Versuch 15 und 16 benutzten Apparat auszuführen und dann nochmals mit einem Taschenspektroskop mit gerader Durchsicht (Prinzip



Fig. 20.

darstellen?) zu betrachten. Analysen 3—7 sollen möglichst nur unter Benutzung des gradsichtigen Instruments gelöst werden, so dass man die Fähigkeit erlangt, am Laboratoriumstisch, ohne Benutzung eines Messinstrumentes, mittelst eines Taschenspektroskopes die wichtigsten Elemente zu erkennen. Dieses ist möglich, wenn man während sorgfältiger Ausführung des 16. Versuches bei den einzelnen Elementen neben dem Farbenton der Spektrallinien und Banden besonders auch die Schattierungen (Formen) der Banden scharf beobachtet und dem Gedächtnis einprägt.

Ist die Temperatur eines BUNSENschen Brenners zur Verdampfung eines Körpers zu niedrig, so versucht man denselben in einer Wasserstoffflamme zu verdampfen und untersucht mit dem Spektroskop die gefärbte Wasserstoffflamme.

*18. Versuch: Beobachtung des Kupfer- und Manganspektrums, erhalten durch Verflüchtigung von Kupferchlorid und Manganchlorür in einer Wasserstoffflamme.*

Zu diesem Zweck bringt man die Substanz, z. B. Kupferchlorid, in ein schwer schmelzbares Kugelrohr, dessen schmaleres Ende durch Ausziehen zu einer Spitze verengt und zwischen der Spitze und der Kugel rechtwinklig umgebogen ist. Durch das so bereitete Rohr leitet man trockenen Wasserstoff aus einem KIPP'schen Apparat, entzünde das Gas an der nach oben gerichteten Spitze des Kugelrohres und bringe die Flamme vor den Spalt des Apparates. Enthält das Glas leichter flüchtige Bestandteile, so sind jetzt schon einige Linien sichtbar; die Lage derselben wird notiert, so dass sie von den später beobachteten Erscheinungen in Abzug gebracht werden können. Während die Wasserstoffflamme brennen bleibt, erhitzt man hierauf die in der Kugel befindliche Substanz mit einem Bunsenbrenner; dieselbe verdampft in der Wasserstoffatmosphäre verhältnismässig leicht und färbt dann die Wasserstoffflamme.

Dieser und die folgenden Versuche sind mit einem einfachen Spektroskop neuerer Konstruktion auszuführen. Bei diesem besitzen (s. Fig. 15 auf pag. 51) die Rohre *A* und *C* genau die Länge, wie sie den Brennweiten der in diesen Röhren befindlichen Sammellinsen entsprechen; es sind der

[1] Die Durchführung der Versuche 18, 19 und 20 wird nur von denjenigen Herrn Studierenden verlangt, welche ihre späteren Studien speziell der anorganischen Chemie widmen wollen.

Spalt an *A* und die Skala an *C* in den Brennlängenentfernungen fest angebracht; ebenso ist das Rohr *C* in der richtigen Lage zur zweiten Prismenfläche fixirt. Die verschiedenen Einstellungen der Rohre *A* und *C*, die man bei einem Apparat nach BUNSEN selbst suchen muss, sind hier, sicher fixiert, schon vorhanden. Man hat bei diesem Instrument demnach nur die Stellung des Okulars im Beobachtungsfernrohr dem eigenen Auge anzupassen.

---

Genügt auch die Temperatur einer Wasserstoffflamme nicht, so bedient man sich des elektrischen Funkens, indem man konzentrierte Salzlösungen durch elektrische Entladungen zerstäuben und verdampfen lässt (Methode von LECOQ DE BOIBAUDRAN), oder durch den Funken festes Chlorid in Dampfform überführt (Methode von THALÉN-ÅNGSTRÖM).

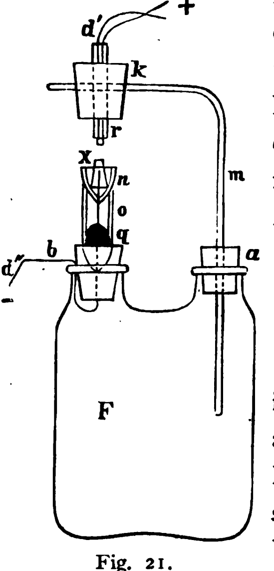


Fig. 21.

*19. Versuch: Beobachtung des Zink- und Eisenspektrums nach der Methode von* LECOQ.[1]

Nach dem LECOQ'schen Prinzip ist von H. W. VOGEL (Prakt. Spektralanalyse I, 96) ein bequemer „Entlader“ konstruiert, den man sich leicht selbst zusammen stellen kann. Nach VOGEL befestigt man (l. c.) in einer zweihalsigen WOULFschen Flasche zwei durchbohrte Korke *a* und *b*, der linke trägt ein Röhrchen *o* von $^1/_2$ cm Aussendurchmesser, in dessen Ende unten ein langer Platindraht *d''* eingeschmolzen ist. Auf dieses, halb

[1] Siehe Anmerkung zum 18. Versuch.

mit Quecksilber gefüllte Röhrchen setzt man die Probehütchen von Glas *n*, in denen ein kurzer Platindraht eingeschmolzen ist, der unten in das Quecksilber taucht. Über das obere Drahtende stülpt man ein konisches Haarröhrchen *x*, das man durch Ausziehen und Abschneiden dünner Glasröhrchen darstellt. Zweck dieses Röhrchens?

Über *x* befindet sich der andere Pol *r*, der durch den Platindraht *d'* gebildet wird.

Zur Erzeugung des Stromes nehme eine BUNSEN'sche Tauchbatterie von 6—8 Elementen und schalte einen Induktor mittlerer Grösse ein; *d''* wird mit dem negativen, *d'* mit dem positiven Pol verbunden. Man lasse die Funken zwischen *x* und *r* überspringen, nähere die beiden Pole durch Herunterdrücken des Glasstabes *m* durch *a*, bis der Funkenstrom in eine kontinuierliche Entladung übergeht, wobei sich unten bei *x* (negativer Pol) ein blauer Lichtbüschel zeigt. Hierauf füllt man mittelst Pipette die zu untersuchende Metalllösung in *n* ein; dieselbe steigt in *x* empor und wird durch den Funkenstrom zerstäubt und verdampft. Der Apparat ist vor dem Spektralspalt aufgestellt; zwischen beide bringt man eine dünne Glasplatte, oder ein Glimmerplättchen, um die Spaltfläche vor Verspritzen der Substanz zu schützen. Man beobachte stets den negativen Funken und notiere zunächst das Spektrum, welches beim Überschlagen der Funken durch die Luft erzeugt wird. Dieses besteht zumeist aus leicht kenntlichen Banden, die bei der darauf folgenden Beobachtung des Spektrums einer Lösung von Zinkchlorid und von Eisenchlorid in Abzug gebracht werden müssen. Es ist die Lage der Linien im Verhältnis zu den Teilstrichen der Skala zu beobachten, aus welchen Daten nach Versuch Nr. 21 die Wellenlängen der Linien abgeleitet werden können.

### *20. Versuch: Beobachtung des Zink- und Cadmium-Spektrums unter Anwendung eines starken Funkens*[1].

Zu diesen Versuchen bedient man sich zweckmässig einer Chromsäuretauchbatterie zu 8 Elementen und eines Funkeninduktors, der mit diesem Strom, auch ohne Einschaltung von LEIDENER Flaschen, Funken von mindestens 5—10 cm Länge liefert. Der Strom wird zwei Elektroden zugeführt, die, von einander isoliert, in ein hierzu konstruiertes Stativ eingespannt sind[2]. Als Elektroden wählt man am besten dicke Aluminiumdrähte. Warum ist Aluminium für spektroskopische Zwecke den Kohlen-, oder Platin-Spitzen vorzuziehen?

Man lasse dann die Funken von unten (—) nach oben (+) überschlagen, und vermindere den Elektrodenabstand, bis ein kontinuierliches Überschlagen stattfindet. Nachdem die durch Luft und Elektroden hervorgerufenen Banden fixiert sind, lasse man mit einem Holzspahn das zu untersuchende feste Chlorid auf den negativen Pol aufstreichen, während man selbst beobachtet. Es ist die Lage der scharfen, aufblitzenden Metalllinien auf der Skala zu notieren, und später nach Ausführung des 21. Versuches in Wellenlängen umzurechnen.

Versuch 20 und 21 können mit einem guten Apparat gewöhnlicher Bunsen-Konstruktion, oder auch mit dem im Folgenden beschriebenen Universalspektralapparat ausgeführt werden; im letzteren Falle ist an das Kollimatorrohr der einfache Spalt zu setzen (siehe unten).

---

[1] Siehe Anmerkung zum 18. Versuch.

[2] Es ist zunächst ohne Leidener Flaschen zu arbeiten, späterhin 1 bis 4 Flaschen zur Beobachtung einzuschalten. Vorsicht!

## 2. Arbeiten mit dem Universalspektralapparat.

Ein Apparat, der für alle spektroskopisch-chemischen Untersuchungen geeignet ist, und im Besonderen für genaue Messungen dient, wie sie bei Untersuchung organischer Farbstoffe zumeist erforderlich sind, ist der Universalspektralapparat. Die Konstruktion ist im Grunde diejenige von BUNSEN und KIRCHHOFF (Figur 15); es ist jedoch eine Reihe von Verbesserungen angebracht, um das Instrument in den verschiedensten Gebieten chemischer Untersuchung anwendungsfähig zu machen.

Wie aus Figur 22 ersichtlich ist[1], besitzt der Apparat Kollimator-, Skalen- und Beobachtungsrohr (*A*, *B* und *C*). Das zur Aufnahme der Eintrittsspalte dienende Kollimatorrohr besitzt keinen Auszug; es bleibt hierdurch dem Beobachter das häufige Einstellen des Spaltes erspart, da Sorge getragen ist, dass nach Anziehung einer den Spalt festhaltenden Klemmschraube die Schneiden des Spaltes genau im Brennpunkte des Objektives und parallel der brechenden Kante des Prismas einstehen. Es können zwei verschiedene Spalte eingesetzt werden, ein einfacher für qualitative Analysen, ein Doppelspalt zu quantitativen Untersuchungen. In der vorstehenden Figur ist der Doppelspalt am Apparat befindlich abgebildet; ersetze denselben nach Lüften der Klemmschraube durch den einfachen Spalt und ziehe die Schraube wieder an.

Beide Spalte öffnen sich symmetrisch zur optischen Axe. Dieses hat den Vorteil, dass sämmtliche Erscheinungen im Spektrum bei verschiedenen Spaltweiten die nämliche

[1] Während des Lesens der folgenden Beschreibung sind die einzelnen Teile des Universalapparates an einem Instrument selbst zu betrachten.

mittlere Lage behalten, während sie sich bei einseitiger Öffnung des Spaltes einseitig verbreitern.

Der einfache Spalt ist mit einem Vergleichsprisma versehen, welches um eine Axe fortgeschlagen werden kann; die Schneiden dieses Spaltes bestehen aus Platin und sind daher im hohen Grade unveränderlich. Die Weite dieses Spaltes kann durch eine mit der Mikrometerschraube verbundene, geteilte Trommel gemessen werden, so dass man jederzeit weiss, bei welcher Spaltweite eine Erscheinung sichtbar war.

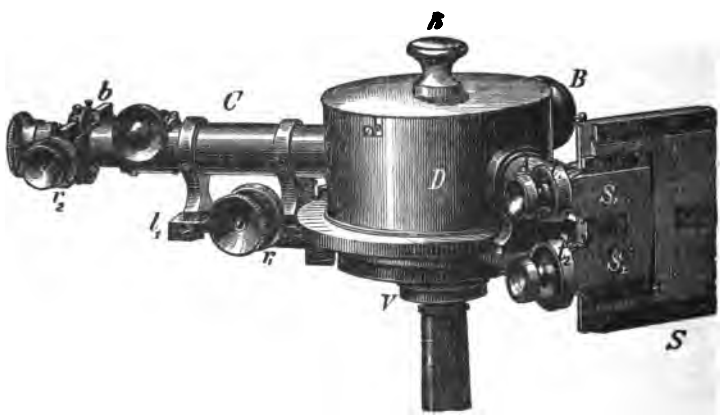



Fig. 22.

Der Apparat besitzt ferner zwei Prismen von verschiedener Dispersion. Man kann das eine Mal eine grosse Ausdehnung des Spektrums benutzen müssen, wenn es sich um möglichst genaue Untersuchungen handelt, das andere Mal, wie zum schnellen Aufsuchen bestimmter Erscheinungen, eine geringe Zerstreuung wünschen. Das eine Prisma ist ein einfaches Flintglasprisma von 60° — Zerstreuung im Durchschnitt von $A—H_2 = 4^0\ 30$ — das andere ein Rutherford-Prisma (?) — Zerstreuung $A—H_2 = 8^0—11^0$, je nach den Glasarten. Die Prismen sind in Einschnitte innerhalb der lichtdicht

schliessenden Kapsel *D* zu stellen, und werden in ihrer Stellung auf das Minimum der Ablenkung für *D* (?) durch den Druck einer unterhalb des Knopfes *K* befindlichen Feder festgehalten.

Das Skalenrohr *B* trägt genau im Brennpunkte seines Objektives die photographierte Skala fest angebracht; die Stellung des Rohres *B* ist am Prismentisch fixiert. Die

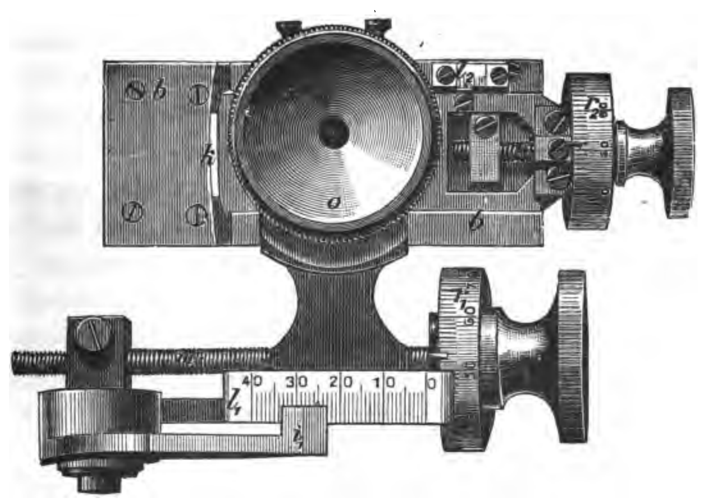



Fig. 23.

Skala ist ferner so eingestellt, dass die Mitte der *D*-Linien genau mit dem Teilstrich 100 zusammenfällt.

Das Beobachtungsfernrohr *C* besitzt eine ungefähr siebenmalige Vergrösserung; mit Rücksicht auf die quantitativen Untersuchungen ist es nicht günstig, eine stärkere Vergrösserung anzuwenden, da sonst im Verhältnis zur Steigerung derselben eine zu grosse Abnahme der Helligkeit stattfindet. Den wichtigsten Teil des Beobachtungsrohres bilden die an demselben befindlichen Messvorrichtungen; dieselben sind in Figur 23 gesondert dargestellt.

Eine Mikrometerschraube *m*, mit einer 100-teiligen Trommel $r_1$, bewegt das Fernrohr *C* mit seinem Träger und dem im Fernrohr befindlichen Fadenkreuze um die vertikale Axe *V* (Fig. 22) des Instrumentes. Die ganzen Umdrehungen dieser Schraube sind an einer Teilung $l_1$ (Fig. 23) mit Hülfe des Indexes $i_1$ abzulesen; die Teilung befindet sich an der Stirnseite des Trägers, also auf einer vertikalen Cylinderfläche, dicht unter dem Okular *o*. Das Auge kann die Einrichtung vom Beobachtungsstande aus übersehen.

Das Fadenkreuz ist ausserdem noch durch eine Mikrometerschraube $m_2$, mit in 100 Teile geteilter Trommel $r_2$, deren ganze Umdrehungen an der Teilung $l_2$ zu erkennen sind, für sich allein beweglich. Hierdurch sind sehr feine Messungen im Spektrum möglich. Da ausserdem das Verhältnis der Ganghöhen beider Mikrometerschrauben zu einander, sowie zu den Intervallen der Skala bekannt ist (s. 21. Versuch), so können die Resultate der einen Messung durch diejenigen mittelst zweier anderer Messvorrichtungen kontrolliert, und dadurch konstante Beobachtungsfehler vollständig ausgeschlossen werden.

Das Fadenkreuz bewegt sich in einem Schieber *b*, welcher sich in der Fokalebene des Okulars befindet und Okularschieber genannt wird. In demselben befindet sich zugleich ein Okularspalt *k*, welcher zum Ablenden der nicht benutzten Teile des Spektrums bei quantitativen Analysen dient, dessen Anwendung auch bei qualitativer Beobachtung lichtschwacher Erscheinungen sehr nützlich ist. Die Weite dieses Spaltes kann mit derselben Mikrometertrommel $r_2$ gemessen werden, welche das Fadenkreuz bewegt. Ferner sind folgende Einrichtungen getroffen:

1. Der Kreuzungspunkt des Fadenkreuzes kommt in die Mitte des Gesichtsfeldes, wenn man durch Drehung von

$r_2$ bewirkt, dass der Okularspalt $k$ sich gerade schliesst; in diesem Moment stehen auch $r_2$ und $l_2$ beide auf $o$ ein. Das ist die Grundstellung des Fadenkreuzes, in welcher sich dasselbe stets befinden soll, wenn man mittelst der Fernrohrbewegung $l_1$ und $r_1$ Ortsbestimmungen mit dem Fadenkreuz vornehmen will.

2. Verschiebt man dann den Okularschieber von links nach rechts, bis die Bewegung durch ein Wiederlager gehemmt ist, so ist das Gesichtsfeld dunkel, da der gschlossene Spalt das Spektrum verdeckt. Die Berührungslinie der beiden geschlossenen Spaltbacken geht jetzt durch denselben Punkt, auf den zuvor die Mitte des Fadenkreuzes eingestellt war. Öffnet man hierauf durch die Bewegung $l_2$, $r_2$ den symmetrischen Okularspalt, so besitzt das Licht der aus dem Spektrum abgegrenzten Spektralregion direkt eine mittlere Wellenlänge, wie sie der jeweiligen Einstellung des Fadenkreuzes durch die Bewegung $l_1$ und $r_1$ zukam. Die Breite der abgegrenzten Region wird durch $l_2$, $r_2$ angegeben [1].

*21. Versuch: Beobachtung der* FRAUNHOFER*schen Linien im Sonnenspektrum mit dem Universalspektralapparat; Tarierung des Apparates auf Wellenlängen.*

Setze in den mit einfachem Spalt versehenen Apparat zunächst das 60° Prisma ein, werfe in der Richtung des Kollimatorrohres Licht von weissen Wolken, oder direktes Sonnenlicht auf den Spalt und verenge diesen, bis bei richtiger Einstellung des Beobachtungsfernrohres die FRAUNHOFERschen Linien möglichst scharf sichtbar sind. Sind die Ränder des Spaltes beschmutzt, oder auch nur mit winzigen Staub-

[1] Man kann die Brüche in Wellenlängen, oder in Hunderteln der Abstände zwischen den hauptsächlichsten FRAUNHOFERschen' Linien angeben. (Siehe unten.)

partikelchen bedeckt, so macht sich dieses kenntlich durch Auftreten störender, horizontaler Querstreifen. Dieselben können am besten dadurch entfernt werden, dass man den Spalt wieder auf ungefähr 80 Trommelteile öffnet, zwischen die unteren Enden der beiden Spaltschneiden die Ecke eines möglichst glatten Papierblattes schiebt, den Spalt verengt, bis das Blatt, ohne zu stark gepresst zu werden, noch gerade gut verschiebbar ist; dann zieht man das Papier von unten nach oben zwischen die beiden Schneiden hindurch. Bei abermaliger Verengung des Spaltes erhält man ein reineres Spektrum. Suche zunächst die Hauptlinien des Spektrums auf, wie dieselben in folgender Figur 24 ver-

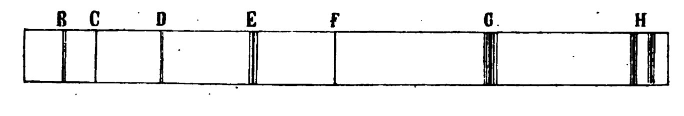



Fig. 24.

zeichnet sind, bringe die Linien durch Drehen der Bewegung $r_1$, $l_1$ zum Einspielen in die Mitte des Fadenkreuzes und notiere ihre Lage, ausgedrückt in Werten von $l_1$ und $r_1$, indem man jene Zahl von $l_1$, auf die $i_1$ einsteht, oder welche sich gerade rechts von $i_1$ befindet, als Hunderter notiert und jenen Wert von $r_1$, auf welchen der zugehörige Index einsteht, als Zehner und Einer beifügt[1].

Hierauf suche dieselben Linien in den, dem Buche von „G. Krüss und H. Krüss: Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse" angehefteten Ångströmschen Spektraltafeln auf und beobachte mit Hilfe dieser Tafeln im Spektrum die anderen Hauptlinien *A*, *a*, *b*, sowie 10 bis 20 zwischen-

[1] Wie muss hierbei $l_2$ und $r_2$ eingestellt sein?

liegende Linien. Man wähle dieselben nach den ÅNGSTRÖMschen Tafeln so aus, dass in jedem Intervall zwischen zwei Hauptlinien einige Nebenlinien bestimmt sind. Man beginne mit dem am leichtesten entzifferbaren Intervall zwischen $E$ und $b_1$.

In dieser Weise bringe man ungefähr 30 Linien des Sonnenspektrums in das Fadenkreuz, notiere die Einstellungen $l_1$, $r_1$, sowie nach den ÅNGSTRÖMschen Tafeln die zugehörigen Wellenlängen der Linien. Bestimmten Intervallen der Bewegung $l_1$ und $r_1$ entsprechen dann in den verschiedenen Teilen des Spektrums bestimmte Wellenlängenunterschiede. Man kann daher die Wellenlänge des Strahles, auf welchen das Fadenkreuz im Spektrum bei irgend einer Einstellung von $l_1$ nnd $r_1$ einsteht, durch Interpolation berechnen.

Beispiel: Eine Linie, deren Wellenlänge gesucht wird, wurde in das Fadenkreuz gebracht bei Einstellung der Fernrohrbewegung auf 2987. Die rechts und links von diesem Punkt nach obigem Verfahren beobachteten Linien des Sonnenspektrums hatten folgende Daten ergeben:

| | 1. Linie | 2. Linie |
|---|---|---|
| Fernrohrbewegung | = 2970 | = 3035 |
| Zugehörige Wellenlänge | = 588.9 | = 561.4 |

Wie gross ist die Wellenlänge der auf 2987 beobachteten Linie[1]?

In gleicher Weise kann man für jeden 5., oder 10. Teil-

[1] Will man die Wellenlänge einer beobachteten Linie möglichst exakt bestimmen, so stelle man mit dem Fadenkreuz ein und notiere $l_1$, $r_1$. Bei dieser Einstellung lasse man Sonnenlicht durch den Spalt fallen, suche unter Benutzung der ÅNGSTRÖMschen Tafeln möglichst benachbarte Sonnenlinien auf und interpoliere zwischen den für diese Linien gefundenen Werten.

strich die zugehörige Wellenlänge berechnen und eine Tabelle für den Apparat anlegen, durch welche man im stande ist, abgelesene Fernrohrbewegung sofort in Wellenlängen zu übersetzen. Zu diesem Zweck kann man sich auch einer sogenannten Wellenlängenkurve bedienen?

Die Skala im Skalenrohre *B* (Fig. 22) kann in analoger Weise auf Wellenlängen geaicht werden.

Warum entspricht ein Trommelteil der Fernrohrbewegung $l_1$, $r_1$ in den verschiedenen Regionen des Spektrums einer verschiedenen Anzahl von Wellenlängen?

Alle Angaben über die Lage irgend einer Erscheinung im Spektrum sind in Wellenlängen zu machen und nicht in Skalenteilen irgend einer willkürlichen Skala.

*22. Versuch: Orientierende Beobachtung von Absorptionsspektren.*

Man bediene sich eines gewöhnlichen Bunsenapparates, oder des Universalspektralapparates und benutze als Messvorrichtung einstweilen nur das Rohr *B*. Einteilung der Spektralanalyse in Emissions- und Absorptionsspektralanalyse? Wie heisst der Kirchhoffsche Satz über die Beziehungen zwischen Emission und Absorption?

Beobachte die Absorptionsspektren koncentrierter Lösungen von Kupfersulfat, Kaliumdichromat, Eisenchlorid und Kaliumpermanganat. Die Lösungen seien nur so stark gefärbt, dass in 1 cm dicker Schicht Lampenlicht deutlich sichtbar noch durchgelassen wird; zur Beleuchtung bediene man sich einer Petroleumlampe. Die Lösungen werden zwischen Lampe und Spalt in einem Glastrog mit planparallelen Wänden aufgestellt, oder auch in gute Reagensgläser gebracht, deren richtige Aufstellung in Stativ und Klammer vor dem Spalt man findet, wenn man durch

den Apparat sieht und zugleich das vor dem Spalt aufgestellte Reagensrohr durch Rücken des Statives einmal etwas nach rechts, das andere Mal nach links schiebt. Es findet sich da eine mittlere Stellung, bei welcher die Helligkeit im Spektrum am grössten erscheint; dieser Punkt ist scharf zu erkennen. Man trifft denselben in dem Moment, in welchem sich die Mittellinie des Reagenscylinders in der verlängerten optischen Axe des Kollimatorrohres befindet.

Die Absorptionsspektren der vier zu untersuchenden Lösungen sind Beispiele für verschiedene Gattungen von Spektren. Man beobachtet:

1. Einseitige, kontinuierliche Absorption der weniger brechbaren Seite des Spektrums — Kupfersulfat.

2. Einseitige, kontinuierliche Absorption der brechbareren Strahlen des Spektrums — Kaliumdichromat.

3. Beiderseitige, kontinuierliche Absorption — Eisenchlorid.

4. Absorptionsstreifen: Kaliumpermangat.

Stelle die Absorptionsspektren 1—4 in analoger Weise, wie die Emissionsspektren nach Versuch Nr. 16 durch Kurven graphisch dar. Entfernen der Kurve von der Horizontalen nach unten bedeutet hier: ein Wachsen der Absorption.

Hierauf untersuche die Lösungen sorgfältig, wie sich ihr Spektrum mit wachsender Verdünnung allmählich verändert. Verdünne die Flüssigkeiten von Beobachtung zu Beobachtung stets mit $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volumens Lösungsmittel. Notiere, auf welche Skalenteile die Absorptionsgrenzen eines Körpers bei verschiedenen Konzentrationen seiner Lösungen fallen und leite hiernach die allgemeinen Gesichtspunkte ab, nach welchen sich die Absorptionserscheinungen in den Spektren gefärbter Lösungen entsprechend ihren Konzentrationen regeln.

### *23. Versuch: Exakte qualitative Messung von Absorptionsstreifen mit dem Universalspektralapparat und Identifizierung von Farbstoffen.*

Körper, welche ein Absorptionsspektrum mit Streifen oder Absorptionsbanden besitzen[1], können durch Messung dieser Streifen leicht qualitativ erkannt werden.

Es ist nicht vorteilhaft, in einem solchen Bandenspektrum zu bestimmen, dass einer Verbindung von diesem bis jenem Punkt im Spektrum ein Streifen zukommt; man müsste denn gemäss den Beobachtungen beim 22. Versuch Angaben über die Konzentration der Lösung beifügen. Auch kennt man verschiedene Körper, welche in gleicher Breite in derselben Spektralregion ähnliche Streifen geben.

Man verfahre deshalb so, dass man bei qualitativen Messungen stets die dunkelste Stelle in den Spektralstreifen — das Dunkelheitsmaximum — in Wellenlängen ausgedrückt, bestimmt. Dieses Dunkelheitsmaximum eines Absorptionsstreifens, welcher sich beispielsweise im Spektrum einer Farbstofflösung befindet, ist eine Konstante für diesen Farbstoff. Die Ermittelung dieser Konstanten ist zur qualitativen Analyse der Körper verwendbar, da bis jetzt noch nicht zwei verschiedene Körper gefunden sind, welche Absorptionsspektrum mit Dunkelheitsmaxima der gleichen Wellenlänge besitzen.

Die Bestimmung eines solchen Dunkelheitsmaximums geschieht in folgender Weise: Man verdünne die konzentrierte Lösung des gefärbten Körpers so weit, dass der Streifen, dessen Maximum man messen will, gut sichtbar geworden ist und stelle mit der Bewegung $l_1 r_1$ das Faden-

[1] Sie eignen sich hierzu besser als Substanzen, welche im Absorptionsspektrum nur einseitige, kontinuierliche Absorptionen besitzen.

kreuz[1] rechts und links vom Streifen da ein, wo die Absorption deutlich stärker wird. Man notiere beide Zahlen, auf welche eingestellt wurde[2].

Die Lösung wird wiederholt verdünnt und bei jedesmaliger Verdünnung die Grenzen des Streifens gemessen. Auf diese Weise werden stets je zwei Werte erhalten, welche bei wachsender Verdünnung der Flüssigkeit sich einander schliesslich bis auf ein Geringes nähern; zwischen den zuletzt gefundenen Stellen liegt dann das Dunkelheitsmaximum. Auf dieses wird unter Anwendung der verdünntesten Lösung, in deren Spektrum der Absorptionsstreifen noch eben sichtbar war, mit dem Fadenkreuz wiederholt eingestellt und die Richtigkeit des erhaltenen Wertes kontrolliert durch Vergleich mit den Werten, welche für die Grenzen des Streifens bei verschiedenen Konzentrationen der Flüssigkeit gefunden waren. Hierbei muss naturgemäss darauf Rücksicht genommen werden, ob der Streifen symmetrisch, oder unsymmetrisch gegen das Dunkelheitsmaximum zunehmende Absorption besass, was aus den für die Grenzen des Streifens bei verschiedenen Konzentrationen beobachteten Werten ersichtlich ist. (?) Sieht man aus diesen ersten Beobachtungen, dass man es mit einem symmetrischen Absorptionsstreiten zu thun hat, so muss der für das Absorptionsmaximum erhaltene Wert auch ungefähr zusammenfallen mit dem arithmetischen Mittel der für die Grenzen des Streifens erhaltenen Werte.

Bestimme zur Übung zunächst die Dunkelheitsmaxima

---

[1] $l_2$ und $r_2$ müssen sich in der ostellung befinden!

[2] Die Erfahrung hat gezeigt, dass auch bei geringer Übung das Auge fast stets den gleichen Punkt wieder trifft, wenn man die Einstellungen wiederholt.

in den fünf Streifen des Kaliumpermanganates; alle Angaben sind in Wellenlängen zu machen.

Ermittele ferner die Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspektren einiger Farbstoffe: Eosinkalium (wässerige Lösung), Fluoresceïn in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge gelöst, Indigo in Chloroformlösung.

Untersuchung eines Produktes, ob dasselbe Tetrabromfluoresceïn, oder andere Fluoresceïnabkömmlinge enthält?

Die Wellenlänge des Dunkelheitsmaximums im Absorptionsspektrum einer gefärbten organischen Verbindung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Verbindung. Im allgemeinen gelten folgende Regeln:

1. Die Einführung von Methyl Äthyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den Kohlenstoffgehalt der Verbindungen erhöhen, wie auch die Einführung der Carboxylgruppe an Stelle von Wasserstoff bewirkt eine Verschiebung der Absorptionen im Spektrum nach Roth. Das Gleiche wird durch Einführung von Brom bewirkt.

2. Eine Verschiebung des Dunkelheitmaximums gegen das blaue Ende des Spektrums tritt ein, sowie in einer organischen Verbindung Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt ist.

Untersuchung zweier bromirter Fluoresceïne, ob in beiden Fällen Tetrabromfluoresceïn, oder ob beispielsweise Di- und Tetrabromfluoresceïn vorliegt?

## V. Kapitel.

# Methoden der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse.

## 1. Methoden der Kolorimetrie.

Die Methoden der Kolorimetrie sind zur quantitativen Bestimmung aller derjenigen Körper anwendbar, welche gefärbte Lösungen liefern, oder durch irgend eine Reaktion quantitativ in gefärbte Verbindungen überführbar sind. Sie gründen sich auf das einfache Prinzip, dass eine gefärbte Lösung um so intensiver gefärbt erscheint, je mehr sie von der gefärbten Verbindung aufgelöst enthält.

Handelt es sich um Farbstofflösungen, welche zum Färben von Stoffen benutzt werden sollen, so pflegt man Fäden von Wolle, Baumwolle, oder auch von Seide zur Probe auszufärben (?).

Ein anderes Verfahren besteht darin, die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Reagensglas zu geben, in ein zweites eine konzentriertere Normallösung desselben Körpers einzufüllen und letztere so lange in messbarer Weise zu verdünnen, bis beide dem Augenschein nach gleich gefärbt sind. Genauer werden diese Bestimmungen durch Anwendung von graduierten Cylindern mit seitlichem Abflusshahn, in denen man beliebig verschiedene, messbare Schichtendicken der zu untersuchenden Lösung mit einer Normallösung vergleichen kann. Ein Apparat, der solche Bestimmungen in bequemer Weise auszuführen gestattet, ist das Kolorimeter von C. H. Wolff.

*24. Versuch: Kolorimetrische Bestimmungen mit dem Wolffschen Kolorimeter.*

Das Kolorimeter von C.H. Wolff ist in Fig. 25 in der Ansicht, in Fig. 26 in seiner Wirkungsweise gezeigt. Es besitzt unten einen am Stative befestigten Beleuchtungsspiegel *C* und oben ein reflektierendes Prismenpaar *D*, welches die

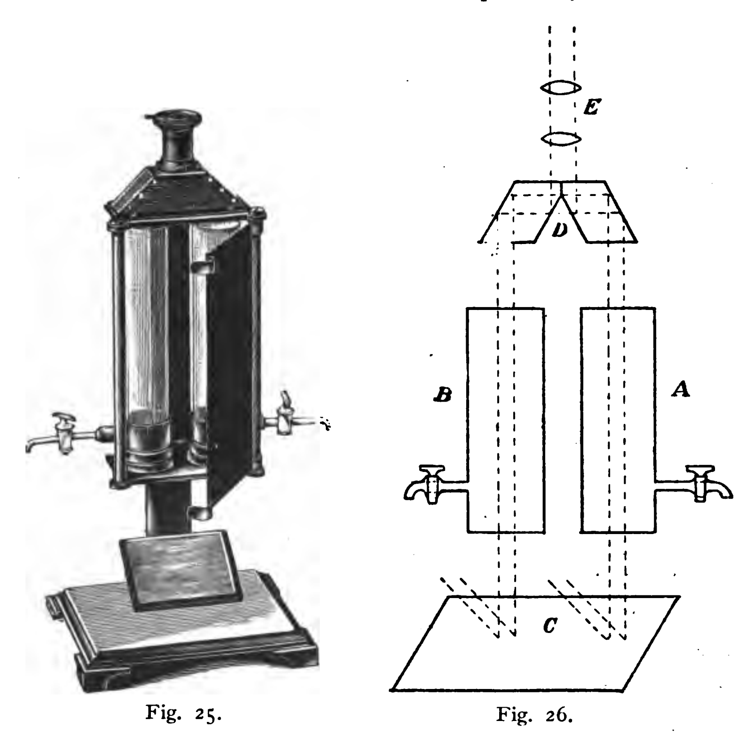



Fig. 25. Fig. 26.

beiden Strahlenbündel im Gesichtsfelde einer Lupe *E* so vereinigt, dass die eine Hälfte des Gesichtsfeldes dem durch das eine Prisma, die andere Hälfte dem durch das andere Prisma gegangenem Lichte entspricht. Zwischen die beiden Pismen *D* und den Spiegel *C* werden zwei je 100 ccm fassende und in einzelne Kubikcentimeter geteilte Cylinder *A*

und $B$ mit seitlichen Abflusshähnen eingeschaltet. Dieselben sind mittelst einer Messingfassung unten durch planparallele Glasplatten verschlossen, welche vor Ausführung einer Versuchsreihe stets auf das Sorgfältigste gesäubert werden müssen.

Die Flüssigkeitshöhen in den Cylindern $A$ und $B$ werden durch Benutzung der seitlichen Abflusshähne so eingestellt, dass beiderseits im Gesichtsfelde gleiche Helligkeit herrscht. Hierbei wird man, um einfache Rechnung zu haben, den Cylinder mit der verdünnteren Lösung bis zur Marke 100 gefüllt lassen und die Höhe der Flüssigkeit im anderen Cylinder so weit verringern, bis gleiche Lichtabsorption von beiden Flüssigkeitssäulen ausgeübt wird, d. h. beide Gesichtsfelder gleich hell sind. Diese Einstellung lässt sich nach einiger Übung leicht bewerkstelligen. Durch öfters wiederholte kürzere Beobachtungen kommt man schneller und sicherer zum Ziele, als wenn man zur genauen Einstellung das Auge einige Male je eine, oder mehrere Minuten lang anstrengt, wodurch dem Beobachter nur der Unterscheidungssinn für verschiedene Helligkeit und Farben schwindet!

Zwischen der Augenortsblende und der obersten Okularlinse kann noch ein Rauchglas vorgeschlagen werden, und es empfiehlt sich sehr, abwechselnde Beobachtung mit und ohne Rauchglas zu machen; das Auge nimmt bei Beobachtung mit Rauchglas oft noch kleine Unterschiede in den Farbentönen wahr, welche ihm bei stärkerer Helligkeit entgehen.

Die lichtabsorbierende Kraft ($p$ und $p'$) zweier Lösungen desselben gefärbten Körpers verhält sich wie die Konzentrationen $c$ und $c'$ dieser Lösungen.

$$p : p' = c : c'$$

Das Lichtabsorptionsvermögen dieser Lösungen verhält sich jedoch umgekehrt proportional wie die Schichten-

dicken, welche man ihnen verleihen muss, damit durch beide Lösungen gleich viel Licht geht:

$$p : p' = h' : h.$$

Demnach ist

$$c : c' = h' : h$$

oder

$$c' = c \frac{h}{h'}$$

d. h.: kennt man bei kolorimetrischen Bestimmungen die Konzentration der einen Flüssigkeit $(c)$ — Normallösung — und ermittelt mit dem Kolorimeter durch Einstellung auf gleiche Helligkeit die Schichtendicken $h$ und $h'$ (in den Cylindern $A$ und $B$), so kann man die Konzentration der zu untersuchenden Lösung $c'$ berechnen.

Führe folgende Analysen zur Übung aus:

Der Kupfergehalt in einer Kupfersulfatlösung ist zu bestimmen. Bringe in das eine Gefäss 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normalkupfersulfatlösung, in den anderen Kolorimetercylinder 5 ccm der zu untersuchenden Kupfersulfatlösung. Beide Flüssigkeiten werden durch Zusatz von überschüssigem (?) Ammoniak in das stärker gefärbte Cupriammoniumsulfat verwandelt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Es wird dann auf Farbengleichheit eingestellt und $c'$ berechnet.

Liegt eine stärker konzentrierte Kupfersulfatlösung zur Bestimmung vor, so wurden beide Cylinder eventuell ganz mit den zu vergleichenden Lösungen gefüllt, ohne dass eine Überführung in die Cupriammonverbindung nötig wäre.

In analoger Weise können alle anderen gefärbten Lösungen (Farbstofflösungen) untersucht werden.

*25. Versuch: Ausführung von Analysen mit dem Polarisationskolorimeter.*

Dieses Kolorimeter besitzt wie dasjenige von Wolff

die Cylinder *A* und *B*, sowie den Spiegel *C*, nur muss als reflektierende Fläche entweder eine matte Glasscheibe, oder ein Stück weisses Papier auf den Spiegel gelegt werden, da die Strahlen unpolarisirt (?) in die Cylinder eintreten sollen.

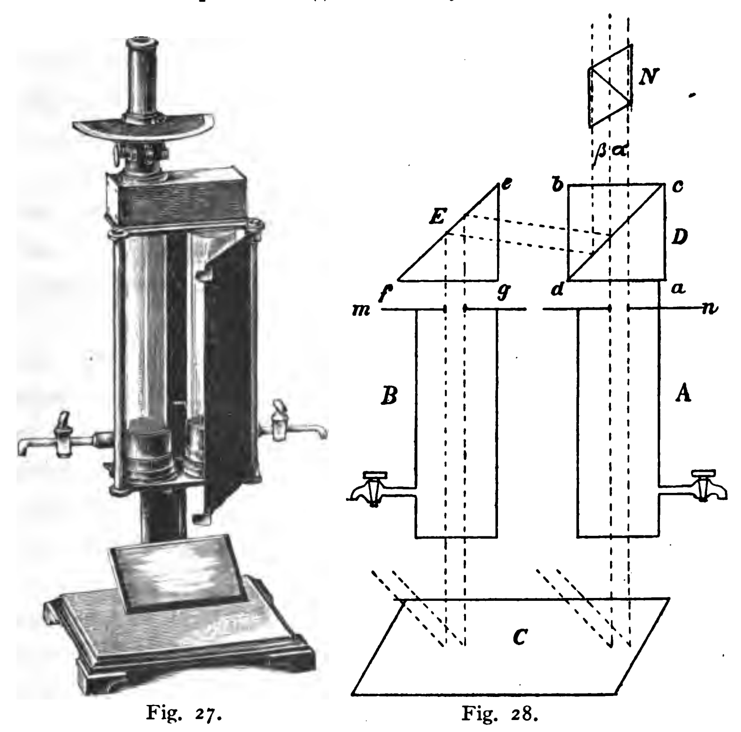



Fig. 27. Fig. 28.

An Stelle der Reflexionsprismen *D* (Fig. 26) befindet sich nach Fig. 27 und 28 hier eine Kombination von Kalkspatprismen. Über *A* befindet sich das Kalkspatprisma *D*, dessen beide Hälften in der Schnittlinie *cd* wieder aneinander gefügt sind; die Flächen *ad*, *cb* und *bd* sind poliert. Durch eine über *A* befindliche Blende *n* wird bewirkt, dass nur ein schmales aus dem Cylinder *A* kommendes Lichtbündel das Prisma *D* durchsetzt. Von diesem Lichtbündel werden

an der Schnittfläche *cd* die ordentlichen Strahlen reflektiert, so dass nur die ausserordentlichen in dem austretenden Bündel $\alpha$ enthalten sind.

Über dem zweiten Cylinder *B* befindet sich ein halbes Kalkspatprisma *E* von demselben Winkel wie *D*; alle Flächen von *E* sind poliert. Die durch die Blende *m* in dieses Prisma tretenden Strahlen erleiden an der Fläche *ef* eine Reflexion, jedoch nur die ordentlichen Strahlen, während die ausserordentlichen durch das Prisma hindurchgehen.

Das reflektierte Bündel wird an der Fläche *cd* des Prismas *D* nochmals reflektiert und tritt dann unmittelbar neben dem Bündel $\alpha$ (ausserordentliche Strahlen) als Bündel $\beta$ (ordentliche Strahlen) aus.

In den Gang von $\alpha$ und $\beta$ ist dann das analysierende Nikol'sche Prisma *N* eingeschaltet; dasselbe ist um seine Achse drehbar und seine Stellung kann an einem Teilkreis abgelesen werden. Stellung auf $0^0$, oder $90^0$ entspricht Dunkelheit in der einen, oder anderen Hälfte des Gesichtsfeldes, in der Stellung auf $45^0$ sind beide Felder gleich hell. Begründung?

Mit der letzteren Stellung des Nikols kann der Apparat wie ein Wolffsches Kolorimeter benutzt werden. Beträchtlich empfindlichere Einstellungen und genauere Resultate erhält man, wenn man durch Schieben eines am Prismakasten befindlichen Knopfes zwischen das Nikol'sche Prisma und das Prisma *D* eine Quarzplatte einschiebt. Diese Quarzplatte hat eine Dicke von 3,75 mm und besteht in der einen Hälfte aus rechtsdrehendem, in der anderen aus linksdrehendem Quarz. Es wird in beiden Hälften die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne gedreht. Die Drehung der Polarisationsebene erfolgt in jeder Hälfte für die verschiedenen Farben in verschiedenem Masse, so dass jetzt

bei keiner Stellung des Nikols das ganze Licht ausgelöscht werden kann, sondern nur eine bestimmte Farbe, und infolgedessen das Gesichtsfeld mit der Summe der nicht ausgelöschten Farben, also anders gefärbt als das aus *A* und *B* austretende Licht, beleuchtet erscheint.

Die Berührungslinie der beiden Hälften der Quarzplatte fällt nicht zusammen mit der Grenzlinie zwischen Licht-$\alpha$ und Bündel $\beta$ (Fig. 28), sondern steht senkrecht zu dieser Linie. Es fällt demnach das Bündel der ordentlichen Strahlen $\beta$ zum Teil durch die linksdrehende Quarzplatte ($\beta_e$), zum Teil durch die rechtsdrehende Hälfte der Quarzplatte ($\beta_r$) (Fig. 29). Ebenso werden die ausserordentlichen Strahlen $\alpha$ (Fig. 28) in zwei Teile geteilt und man erblickt vier Felder $\alpha_e$ und $\alpha_r$, $\beta_e$ und $\beta_r$. Stellt man den Nikol auf 0 oder auf 90° ein, so haben die Felder $\beta_e$ und $\beta_r$, sowie $\alpha_e$ und $\alpha_r$ je unter einander die gleiche Färbung; in einer Zwischenstellung (45°) sind die beiden Felder $\alpha_e$ und $\beta_r$ gleichgefärbt, nämlich gelb, bei Beleuchtung mit weissem Licht, und ebenso erscheinen die Felder $\beta_e$ und $\alpha_r$ bei dieser Einstellung in gleicher, blauer Farbe.

| | |
|---|---|
| $\beta_l$ | $\alpha_l$ |
| $\beta_r$ | $\alpha_r$ |

Fig. 29.

Das ist die Grundstellung, von welcher man beim Arbeiten mit dem Polarisationskolorimeter ausgeht —; unter Benutzung von weissem Tageslichte stelle man durch Drehung des Nikols *N* die überkreuz liegenden Felder auf gleiche Farbe ein. Lässt man aus den Cylindern *A* und *B* Licht von anderer als weisser Farbe, jedoch aus *A* und *B* Licht von gleicher Intensität in die überliegenden Prismen fallen, so werden abermals die überkreuzliegenden Felder gleich hell und gleich gefärbt sein.[1] Dieses trifft zu, wenn sich in den

[1] Allerdings eine andere Farbe besitzen, als wenn man mit weissem Lichte arbeitet.

Cylindern $A$ und $B$ gefärbte Lösungen desselben Körpers in gleicher Schichtendicke und gleicher Konzentration befinden. Soll die Normallösung eines gefärbten Körpers mit einer zu analysierenden anderen Lösung der gleichen Verbindung verglichen werden, so zeigt sich in den zu vergleichenden Feldern $\beta_e$ und $\alpha_r$, sowie $\alpha_e$ und $\beta_r$ nicht nur verschiedene Helligkeit, sondern auch verschiedene Farbe.[1] Man lässt dann wie beim WOLFF'schen Kolorimeter die konzentriertere Lösung abfliessen, bis die Einstellung der schräg gegenüberliegenden Felder nicht nur auf gleiche Helligkeit, sondern auch auf gleiche Farbe erreicht ist. Das Auge ist für die Taxierung von Farbenunterschieden beträchtlich empfindlicher als für Helligkeitsunterschiede, das Verfahren der Polarisationskolorimetrie deshalb bedeutend empfindlicher, als dasjenige der gewöhnlichen Kolorimetrie.

Zur Übung führe man folgende Analysen aus:

*1. Bestimmung von Nickelsulfat.* Als Vergleichsflüssigkeit diene eine Lösung von 25 g Nickelsulfat in 1 l; der Gehalt der zu bestimmenden Lösung schwanke zwischen 15 und 40 g per Liter. Vor dem Einfüllen der Lösungen in die Cylinder ist sorgfältig zu kontrollieren, ob die überkreuz liegenden Felder gleiche Farbe besitzen; dann erst ist die eigentliche Einstellung von $h$ und $h'$ durch häufige, kurze Beobachtung des Bildes vorzunehmen.

$$c' = c\frac{h}{h'}.$$

*2. Bestimmung der entfärbenden Kraft einer Knochenkohle.* Die Knochenkohle besitzt das Vermögen, viele Farbstofflösungen zu entfärben; in dieser Richtung findet sie die häufigste Anwendung in der Zuckertechnik. Es werden die braunen Zuckermelassen durch Behandeln mit Knochen-

[1] Erklärung dieser Erscheinung ist zu suchen.

kohle entfärbt; je grösser das Entfärbungsvermögen der Kohle ist, um so weniger bedarf man, um ein bestimmtes Quantum des Zuckerfarbstoffes zu entfernen. Mit dem Polarisationskolorimeter ist der technische Wert einer Knochenkohle zu bestimmen:

Eine Vergleichslösung stelle man aus einer Zuckermelasse durch Verdünnen mit Wasser her, indem man ungefähr 30 g einer dickflüssigen Melasse von mittelstarker, schwarzbrauner Färbung in 1 l destilliertem Wasser löst; diese Lösung nennt man die Probemelasse.

200 ccm der Probemelasse werden mit 0,5 g der trockenen, zu untersuchenden Kohle in ein Viertelliterkölbchen gebracht, sofort auf ein kochendes Wasserbad gestellt und hier zehn Minuten lang stehen gelassen. Während dieser Zeit wird der Inhalt des Kölbchens jede Minute einmal durch 4—5 maliges vorsichtiges Schwenken in Bewegung gebracht, so dass möglichst alle Teile der Flüssigkeit mit der Kohle in Berührung kommen. Genau nach zehn Minuten wird durch ein doppeltes Faltenfilter eines dichten Papieres filtriert und darauf gesehen, dass im Filtrat keine Spur von feinen Kohlenpartikelchen mehr vorhanden ist, da sonst sofort nochmals filtriert werden muss. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit, die nicht ganz entfärbt sein darf, in den einen Cylinder bis auf den Teilstrich 100 gebracht, während das andere Gefäss mit der Probemelasse auf 100 angefüllt wird. Um gleiche Helligkeit und Farbe in den zu vergleichenden Teilen des Gesichtsfeldes herzustellen, wird man die Probemelasse dann bis auf einen bestimmten Teilstrich ($n$) ablassen müssen, was besagt, dass die Knochenkohle unter den angegebenen Normen im stande war ($100-n$) Procent Farbstoff zu absorbieren. Hiernach richtet sich der Wert der Kohle.

---

## 2. Quantitative Spektralanalyse.

Die qualitative Beobachtung der Absorptionsspektren zeigte, dass die Helligkeit in den Spektren um so geringer ist, je dicker die vom Lichte durchstrahlte Schicht, oder je stärker die Konzentration der Lösung ist. Es besteht demnach ein Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Lösung und der Helligkeit ihres Absorptionsspektrums; man kann von der Grösse der Lichtabsorption auf die Konzentration einer Lösung schliessen:

Licht von der Intensität $\mathcal{J}$ möge beim Durchgange durch die Schicht einer Substanz von der Dicke 1 heruntergebracht werden auf die Intensität $\frac{\mathcal{J}}{n}$. Durchläuft dieses Licht eine zweite, ebenso dicke Schicht derselben Substanz, so wird das Licht in demselben Verhältnis und zwar bis auf $\frac{\mathcal{J}}{n} \cdot \frac{1}{n} = \frac{\mathcal{J}}{n^2}$ geschwächt. Die Helligkeit nach dem Durchgange durch $m$ solcher Schichten, d. h. durch eine Schicht von $m$-facher Dicke wird sein:

$$\mathcal{J}' = \frac{\mathcal{J}}{n^m}$$

Setzt man die ursprüngliche Lichtstärke $\mathcal{J} = 1$, so ist

$$\mathcal{J}' = \frac{1}{n^m}$$

oder

$$\log n = -\frac{\log \mathcal{J}'}{m}. \qquad (1)$$

Um die Berechnung der Konzentration aus der Absorption zu vereinfachen, ist durch BUNSEN und ROSCOE der Begriff des Extinktionscoefficienten ($e$) eingeführt worden. Sie definierten denselben als den reciproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muss, um das

durch dieselbe fallende Licht bis auf ein Zehntel seiner Intensität abschwächen zu können.

$$e = \frac{1}{m};\ \mathcal{J} = \frac{\mathcal{J}}{10} = \frac{1}{10},\ (\mathcal{J} = 1).$$

Setzt man diese Grössen in Gleichung (1) ein, so ist

$$\log n = e$$

$$e = -\frac{\log \mathcal{J}}{m} \qquad (2)$$

Man ist in der Praxis übereingekommen, stets mit der Schichtendicke $m = 1$ zu arbeiten; demnach ist

$$e = -\log \mathcal{J}. \qquad (3)$$

Der Extinktionskoefficient $e$ ist das Massstab für die lichtabsorbierende Kraft einer Lösung; experimentell ermittelt man dieselbe nach Gleichung (3), indem man $\mathcal{J}$, bezogen auf $\mathcal{J} = 1$, bestimmt, d. h. feststellt, wie viele Bruchteile von 1,00 (oder 100 Prozent) Licht durch eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke noch hindurchgehen.

Die lichtschwächende Kraft einer gefärbten Lösung wird ausgeübt durch die Molekeln der in Lösung befindlichen gefärbten Verbindung; je mehr von diesen in Lösung sind, um so grösser wird der Extinktionskoëffizient dieser Lösung sein. Hat man also zwei verschieden konzentrierte Lösungen ($c$ und $c'$) derselben Substanz, so werden sich verhalten

$$c : c' = e : e'$$

oder

$$\frac{c}{e} = \frac{c'}{e'} = A$$

d. h. das Verhältnis der Konzentration zum Extinktionskoëffizienten ist eine Konstante $A$ — Absorptionsverhältnis. Da das Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Flüssigkeit für die verschiedenen Farben verschieden gross ist, so ist das $A$ stets nur auf jene Spektralregion zu be-

ziehen, in welcher die Grösse $e$ oder $e'$ bestimmt wurde. Die Grösse $A$ ist für eine grössere Anzahl von Verbindungen bekannt und kann durch Bestimmung von $e$ einer Lösung von bekannter Konzentration $c$ ermittelt werden. Ist $A$ für eine Substanz in bezug auf eine bestimmte Spektralregion bekannt, so kann die Konzentration $c'$ einer anderen Lösung dieser Substanz durch optische Bestimmung von $e'$ in derselben Region gefunden werden, denn es ist

$$c' = A \cdot e'.$$

Experimentell findet man den Extinktionskoëfficienten einer gefärbten Lösung durch Benutzung eines Polarisationsspektrophotometers, oder auch nach der VIERORDTschen Doppelspaltmethode. Da letztere Methode auf möglichst einfachen Prinzipien beruht und in analytischen Laboratorien die häufigere Anwendung gefunden hat, so seien im Folgenden nach VIERORDTscher Methode einige quantitativ spektralanalytische Übungen ausgeführt.

*26. Versuch: Anordnung eines Versuches und Vorübung zur Bestimmung von Extinktionscoëffizienten.*

An einem Universalspektralapparat ersetze, wie in Figur 31 angegeben ist, den einfachen Spalt durch einen Doppelspalt; dieser besteht aus folgender Vorrichtung. Beide Backen des Spaltes sind durch einen horizontalen Querschnitt geteilt, so dass die obere Hälfte des Spaltes, ebenso wie die untere Hälfte für sich durch eine feine Messschraube verengt oder geöffnet werden kann. Diesen beiden Spalthälften entsprechen im Beobachtungsfernrohre zwei übereinander liegende und scharf aneinander grenzende Spektren, welche gleich lichtstark sind, sobald beide Hälften des Spaltes dieselbe Breite besitzen. Vor die eine Spalthälfte bringt man in einem geeigneten Gefäss (s. unten) die zu untersuchende Flüssigkeit in 1 cm dicker Schicht ($m = 1$),

durch die andere Spalthälfte lässt man das auf den Spalt fallende Licht ungeschwächt eintreten. Beiden Spalthälften ist zunächst die Weite $= 1$, d. h. 1 Schraubenumdrehung, oder 100 Trommelteile ($J = 1$) gegeben. Man muss dann die von der Flüssigkeit nicht bedeckte Spalthälfte von 100 z. B. auf Trommelteil 30 zudrehen, um in diesem Teil des Spektrums durch Verengung des Spaltes ebensoviel Licht fortzunehmen, wie in der anderen Hälfte des Gesichtsfeldes durch die zu untersuchende Lösung fortgenommen wird. Wie gross ist im angeführten Falle die übrigbleibende Lichtstärke $J$?

Zur Gewinnung des Extinctionscoëffizienten $e = log\ J'$ entnehme man das $e$ direkt der diesem Kapitel beigefügten Tabelle entsprechend dem $J'$, welches man durch Einstellung derjenigen Spalthälfte gefunden hat, die man zur Herstellung gleicher Helligkeiten verengern muss.

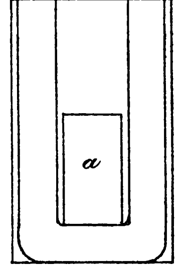


Fig. 30.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird aufgenommen von einem Gefäss mit planparallelen Wänden (Fig. 30); zwischen diesen befindet sich ein Glaswürfel von 10 mm Dicke. Das Gefäss selbst besitzt eine innere Weite von 11 mm, so dass unten eine Flüssigkeitsschicht von 1 mm, oben eine solche von 11 mm vorhanden ist. Zur Wirkung kommen 11 — 1 mm, er 1 cm ($m = 1$) Flüssigkeitsschicht, im Vergleich zu der Intensität des Lichtes, welches durch den Würfel $a$ in die untere Spalthälfte einfällt. Es ist deshalb die untere Spalthälfte bei Einstellung auf gleiche Helligkeit zu verengen.

Vor Beginn der eigentlichen Messung muss geprüft werden, ob die Beleuchtungslampe $B$ genau in der Verlängerung des Spaltrohres $R$ aufgestellt ist (Fig. 31). Dann

drehe man die Messtrommeln $t_1$ und $t_2$ des symmetrisch sich schliessenden Doppelspaltes langsam zu und beobachte, ob in demjenigen Augenblick, in welchem aus dem Spektrum alles Licht ausgelöscht wird, die Trommeln auch genau auf *o* eingestellt sind. Dieses kann eventuell nicht zutreffen, wenn der Spalt zuvor unvorsichtig behandelt war[1].

Die Kampe *B* soll ferner so gestellt sein, dass sie beide Spalthälften gleich hell beleuchtet. Hierzu muss sich die

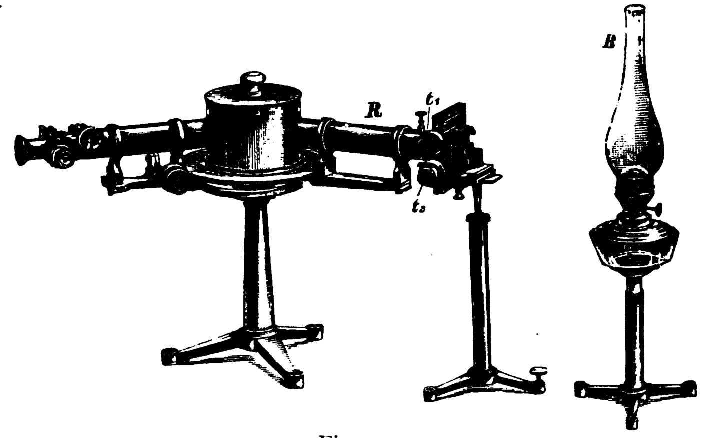



Fig. 31.

Mitte der Flamme ebenso hoch wie die Berührungsfläche der beiden Spalthälften befinden, und die Flamme so gestellt sein, dass die breite Fläche derselben sich in einer Ebene befindet, welche parallel ist der Richtung des Spaltrohres. Man controlliere die Einstellung der Lampe mit dem richtig justierten Spalt in der Weise, dass man die eine Spalthälfte z. B. auf 20 Trommelteile Weite einstellt und dann die andere Hälfte des Spaltes verengt oder er-

[1] Über die Korrigierung dieses Fehlers siehe: G. Krüss und H. Krüss, Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse, S. 134.

weitert, bis im Gesichtsfeld oben und unten gleiche Helligkeit herrscht. Hat man dann die zweite Trommel auch auf den Teilstrich 20 einstehen, so sind beide Hälften gleich hell beleuchtet.

Führe diese Messungen nicht unter Benutzung des gesamten Spektrums aus, sondern bringe den auf S. 64 beschriebenen Okularschieber durch Schieben bis an einen fixen Punkt so in das Beobachtungsfernrohr, dass sich der Okularspalt im Gesichtsfeld befindet. Öffne diesen Spalt durch Drehung der Trommel $r_2$ um 80 Trommelteile, und bringe die aus dem Gesichtsfeld herausgeschnittene Region durch Bewegung von $l_1$ $r_1$ (Fig. 23) in den grünen Teil des Spektrums. In grünen Regionen sind die spektrophotometrischen Messungen am leichtesten ausführbar; nehme deshalb zunächst in den mittleren Spektralregionen Helligkeitsmessungen vor. Solche Vorübungen sind zu den später vorzunehmenden quantitativ spektralanalytischen Bestimmungen absolut unentbehrlich: Man stelle die eine Spalthälfte auf einen zwischen 10 und 40 liegenden Trommelteil ein und verringere, oder vergrössere die Breite der anderen Spalthälfte bis die im Gesichtsfeld übereinander liegenden Teile des Spektrums gleich hell beleuchtet erscheinen. Bei richtiger Aufstellung des Apparates und bei richtiger Helligkeitsmessung muss bei $t_1$ und $t_2$ stets die gleiche Einstellung gefunden werden.

*27. Versuch: Messung der lichtschwächenden Kraft eines mit Wasser gefüllten Absorptionsgefässes.*

Das in Figur 30 abgebildete Flüssigkeitsgefäss mit Würfel werde mit Wasser gefüllt[1] und auf einem Stativ nach

[1] An den inneren Glaswandungen haftende Bläschen sind mit einem Platindraht zu entfernen.

Figur 31 zwischen Lampe und Spalt, möglichst nahe an letzterem aufgestellt. Die Stellung sei derartig, dass die Oberfläche des im Gefäss befindlichen Glaswürfels horizontal ist und die Projektion dieser Fläche im Spektralapparat möglichst nahe einer Linie gebracht wird. Fernerhin muss diese Linie zusammenfallen mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften. Um diese Einstellung erreichen zu können, sind am Fusse und am Tisch des Mikrometerstatives, auf welchem das Gefäss steht, Einstellschrauben angebracht; die Einstellung wird erleichtert, wenn man zunächst die Trennungslinie beider Spalthälften deutlicher macht, indem man die beiden Spalthälften verschieden weit öffnet. Ist der Zweck erreicht, so stellt man beide Messschrauben des Doppelspaltes auf 100 und beobachte in einer Spektralregion zwischen *D* und *E*, ob oben und unten gleiche Helligkeit herrscht. Zur Erreichung derselben lasse man die untere Messschraube auf 100 eingestellt und bewege nur die obere Messtrommel. Dieser Versuch ist öfters zu wiederholen, und das Mittel aus mindestens 6 Beobachtungen zu ziehen; es wird sich hierbei für die obere Messschraube eine Einstellung von ungefähr 91 ergeben. Bei allen Analysen gefärbter wässeriger Lösungen ist daher die obere Spalthälfte auf 91 geöffnet einzustellen, wenn man mit der unteren Messschraube bei der Bestimmung von $J'$ von der Einstellung = 100 ausgeht[1].

Die Begründung dieser Erscheinung ist zu liefern.

*28. Versuch: Bestimmung der Konstante A für Kaliumpermanganat in der Spektralregion* $\lambda\, 494{,}7 - \lambda_1\, 486{,}5$.

[1] Arbeitet man mit anderen als mit wässerigen Lösungen, so ist die konstante Einstellung für die obere Spalthälfte zuvor zu bestimmen. (Siehe: G. Krüss und H. Krüss, Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse, S. 151—153.

Mit dem Okularspalt ist aus dem Spektrum nach den bei der Beschreibung des Universalspektralapparates angegebenen Prinzipien die Region $\lambda 494{,}7 - \lambda_1 486{,}5$ herauszuschneiden. Durch Titerstellung mit Eisendraht, oder durch Abwägen frisch umkrystallisierten Permanganates stelle man eine Lösung dar, welche in 1 l 0,125 g $KMnO_4$ enthält, und bestimme das *e* dieser Lösung nach dem auf S. 87 angegebenen Verfahren und berechne das zugehörige *A*. In analoger Weise ist auszuführen der

*29. Versuch: Gehaltsbestimmung einer Permanganatlösung auf spektroskopischem Wege.*

An einer Permanganatlösung, welche so weit verdünnt sein soll, dass das Licht durch eine 1 cm dicke Schicht stark sichtbar hindurchfällt, wird der Extinctionscoëffizient in derselben Region ermittelt, für welche beim 28. Versuch das *A* bestimmt wurde.

$$c = e \cdot A.$$

*30. Versuch: Quantitative Bestimmung einer Fuchsinlösung, nachdem zuvor das A für Fuchsin in irgend einer Spektralregion ermittelt worden ist.*

Diese Übung wird analog dem 28. und 29. Versuch durchgeführt und soll wie Versuch Nr. 31 dazu dienen, das Auge in derartigen Bestimmungen zu üben.

*31. Versuch: Untersuchung mittelst quantitativer Spektralanalyse, ob zwei technische Farbstoffe identisch sind, oder nicht.*

Bestimme für beide vorliegenden Farbstoffe in beliebigen, jedoch für beide Stoffe gleichen Spektralregionen die Konstanten *A* durch Ermittelung von *e* an Lösungen,

welche für beide Stoffe gleich konzentriert sind. Nur wenn in beiden Fällen derselbe Farbstoff vorliegt, werden sich in allen Regionen innerhalb der Versuchsfehler[1] identische Werte für $A$ ergeben.

[1] Deren Grösse von der Übung des Beobachters abhängig ist.

# Anhang.

---

*Tafel der den übrigbleibenden Lichtstärken entsprechenden Extinktionskoëffizienten.*

Bei Ausführung der quantitativen Spektralanalysen wird die „übrigbleibende Lichtstärke“ *(J')* direkt an der unteren Messtrommel des Doppelspaltes abgelesen. Da der Extinktionskoëffizient $e = - \log J'$ ist, so ist zur Berechnung desselben der Logarithmus der an der Spaltteilung abgelesenen Werte von der negativen Charakteristik dieser Logarithmen abzuziehen. Um eine jedesmalige Rechnung und Benutzung der Logarithmentafel zu umgehen, ist im Folgenden ein Auszug aus K. VIERORDT klassischem Werk — Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektra und zur quantitativen Analyse, Tübingen 1873, pag. 164 — mitgeteilt. Es ist in der folgenden Tabelle neben der beobachteten Lichtstärke *(J')* direkt der zugehörige Extinktionskoëffizient ablesbar.

| Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëfficient | Lichtstärke | Extinktions-koëfficient |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,990 | 0,00437 | 0,755 | 0,12206 | 0,583 | 0,23434 |
| 0,980 | 0,00878 | 0,750 | 0,12494 | 0,580 | 0,23658 |
| 0,970 | 0,01323 | 0,745 | 0,12785 | 0,578 | 0,23808 |
| 0,960 | 0,01773 | 0,740 | 0,13077 | 0,575 | 0,24034 |
| 0,950 | 0,02228 | 0,735 | 0,13372 | 0,573 | 0,24185 |
| 0,940 | 0,02688 | 0,730 | 0,13668 | 0,570 | 0,24413 |
| 0,930 | 0,03152 | 0,725 | 0,13967 | 0,568 | 0,24566 |
| 0,920 | 0,03622 | 0,720 | 0,14267 | 0,565 | 0,24796 |
| 0,910 | 0,04096 | 0,715 | 0,14570 | 0,563 | 0,24950 |
| 0,900 | 0,04576 | 0,710 | 0,14875 | 0,560 | 0,25182 |
| 0,895 | 0,04818 | 0,705 | 0,15182 | 0,558 | 0,25337 |
| 0,890 | 0,05061 | 0,700 | 0,15491 | 0,555 | 0,25571 |
| 0,885 | 0,05306 | 0,695 | 0,15802 | 0,553 | 0,25728 |
| 0,880 | 0,05552 | 0,690 | 0,16116 | 0,550 | 0,25964 |
| 0,875 | 0,05800 | 0,685 | 0,16431 | 0,548 | 0,26122 |
| 0,870 | 0,06049 | 0,680 | 0,16750 | 0,545 | 0,26361 |
| 0,865 | 0,06299 | 0,675 | 0,17070 | 0,543 | 0,26521 |
| 0,860 | 0,06551 | 0,670 | 0,17393 | 0,540 | 0,26761 |
| 0,855 | 0,06804 | 0,665 | 0,17718 | 0,538 | 0,26922 |
| 0,850 | 0,07059 | 0,660 | 0,18046 | 0,535 | 0,27165 |
| 0,845 | 0,07315 | 0,655 | 0,18376 | 0,533 | 0,27328 |
| 0,840 | 0,07573 | 0,650 | 0,18709 | 0,530 | 0,27573 |
| 0,835 | 0,07832 | 0,645 | 0,19045 | 0,528 | 0,27737 |
| 0,830 | 0,08093 | 0,640 | 0,19382 | 6,525 | 0,27985 |
| 0,825 | 0,08355 | 0,635 | 0,19723 | 0,523 | 0,28150 |
| 0,820 | 0,08619 | 0,630 | 0,20066 | 0,520 | 0,28400 |
| 0,815 | 0,08885 | 0,625 | 0,20412 | 0,518 | 0,28568 |
| 0,810 | 0,09152 | 0,620 | 0,20762 | 0,515 | 0,28820 |
| 0,805 | 0,09421 | 0,615 | 0,21113 | 0,513 | 0,28989 |
| 0,800 | 0,09691 | 0,610 | 0,21468 | 0,510 | 0,29243 |
| 0,795 | 0,09964 | 0,605 | 0,21825 | 0,508 | 0,29414 |
| 0,790 | 0,10238 | 0,600 | 0,22185 | 0,505 | 0,29671 |
| 0,785 | 0,10514 | 0,598 | 0,22330 | 0,503 | 0,29844 |
| 0,780 | 0,10791 | 0,595 | 0,22549 | 0,500 | 0,30103 |
| 0,775 | 0,11070 | 0,593 | 0,22695 | 0,498 | 0,30278 |
| 0,770 | 0,11351 | 0,590 | 0,22915 | 0,495 | 0,30540 |
| 0,765 | 0,11634 | 0,588 | 0,23063 | 0,493 | 0,30716 |
| 0,760 | 0,11919 | 0,585 | 0,23285 | 0,490 | 0,30981 |

| Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,488 | 0,31159 | 0,397 | 0,40121 | 0,359 | 0,44491 |
| 0,485 | 0,31426 | 0,396 | 0,40231 | 0,358 | 0,44613 |
| 0,483 | 0,31606 | 0,395 | 0,40341 | 0,357 | 0,44734 |
| 0,480 | 0,31876 | 0,394 | 0,40451 | 0,356 | 0,44855 |
| 0,478 | 0,32058 | 0,393 | 0,40561 | 0,355 | 0,44978 |
| 0,475 | 0,32331 | 0,392 | 0,40672 | 0,354 | 0,45100 |
| 0,473 | 0,32514 | 0,391 | 0,40783 | 0,353 | 0,45223 |
| 0,470 | 0,32791 | 0,390 | 0,40894 | 0,352 | 0,45346 |
| 0,468 | 0,32976 | 0,389 | 0,41006 | 0,351 | 0,45470 |
| 0,465 | 0,33255 | 0,388 | 0,41117 | 0,350 | 0,45594 |
| 0,463 | 0,33442 | 0,387 | 0,41229 | 0,349 | 0,45718 |
| 0,460 | 0,33725 | 0,386 | 0,41342 | 0,348 | 0,45843 |
| 0,458 | 0,33914 | 0,385 | 0,41454 | 0,347 | 0,45968 |
| 0,455 | 0,34199 | 0,384 | 0,41567 | 0,346 | 0,46093 |
| 0,453 | 0,34391 | 0,383 | 0,41681 | 0,345 | 0,46219 |
| 0,450 | 0,34679 | 0,382 | 0,41794 | 0,344 | 0,46345 |
| 0,448 | 0,34873 | 0,381 | 0,41908 | 0,343 | 0,46471 |
| 0,445 | 0,35164 | 0,380 | 0,42022 | 0,342 | 0,46598 |
| 0,443 | 0,35360 | 0,379 | 0,42137 | 0,341 | 0,46725 |
| 0,440 | 0,35655 | 0,378 | 0,42251 | 0,340 | 0,46853 |
| 0,438 | 0,35853 | 0,377 | 0,42366 | 0,339 | 0,46981 |
| 0,435 | 0,36152 | 0,376 | 0,42482 | 0,338 | 0,47109 |
| 0,433 | 0,36352 | 0,375 | 0,42597 | 0,337 | 0,47238 |
| 0,430 | 0,36654 | 0,374 | 0,42713 | 0,336 | 0,47367 |
| 0,428 | 0,36856 | 0,373 | 0,42830 | 0,335 | 0,47496 |
| 0,425 | 0,37162 | 0,372 | 0,42946 | 0,334 | 0,47626 |
| 0,423 | 0,37366 | 0,371 | 0,43063 | 0,333 | 0,47756 |
| 0,420 | 0,37676 | 0,370 | 0,43180 | 0,332 | 0,47887 |
| 0,418 | 0,37883 | 0,369 | 0,43298 | 0,331 | 0,48018 |
| 0,415 | 0,38196 | 0,368 | 0,43416 | 0,330 | 0,48149 |
| 0,413 | 0,38405 | 0,367 | 0,43534 | 0,329 | 0,48281 |
| 0,410 | 0,38722 | 0,366 | 0,43652 | 0,328 | 0,48413 |
| 0,408 | 0,38934 | 0,365 | 0,43771 | 0,327 | 0,48546 |
| 0,405 | 0,39255 | 0,364 | 0,43890 | 0,326 | 0,48679 |
| 0,403 | 0,39460 | 0,363 | 0,44010 | 0,325 | 0,48812 |
| 0,400 | 0,39794 | 0,362 | 0,44130 | 0,324 | 0,48946 |
| 0,399 | 0,39903 | 0,361 | 0,44250 | 0,323 | 0,49080 |
| 0,398 | 0,40012 | 0,360 | 0,44370 | 0,322 | 0,49215 |

| Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,321 | 0,49350 | 0,283 | 0,54822 | 0,245 | 0,61084 |
| 0,320 | 0,49485 | 0,282 | 0,54976 | 0,244 | 0,61262 |
| 0,319 | 0,49621 | 0,281 | 0,55130 | 0,243 | 0,61440 |
| 0,318 | 0,49758 | 0,280 | 0,55285 | 0,242 | 0,61619 |
| 0,317 | 0,49895 | 0,279 | 0,55440 | 0,241 | 0,61799 |
| 0,316 | 0,50032 | 0,278 | 0,55596 | 0,240 | 0,61979 |
| 0,315 | 0,50169 | 0,277 | 0,55753 | 0,239 | 0,62161 |
| 0,314 | 0,50308 | 0,276 | 0,55910 | 0,238 | 0,62343 |
| 0,313 | 0,50446 | 0,275 | 0,56067 | 0,237 | 0,62526 |
| 0,312 | 0,50585 | 0,274 | 0,56225 | 0,236 | 0,62709 |
| 0,311 | 0,50724 | 0,273 | 0,56384 | 0,235 | 0,62894 |
| 0,310 | 0,50864 | 0,272 | 0,56544 | 0,234 | 0,63079 |
| 0,309 | 0,51005 | 0,271 | 0,56704 | 0,233 | 0,63265 |
| 0,308 | 0,51145 | 0,270 | 0,56864 | 0,232 | 0,63452 |
| 0,307 | 0,51287 | 0,269 | 0,57025 | 0,231 | 0,63639 |
| 0,306 | 0,51428 | 0,268 | 0,57187 | 0,230 | 0,63828 |
| 0,305 | 0,51571 | 0,267 | 0,57349 | 0,229 | 0,64017 |
| 0,304 | 0,51713 | 0,266 | 0,57512 | 0,228 | 0,64207 |
| 0,303 | 0,51856 | 0,265 | 0,57676 | 0,227 | 0,64398 |
| 0,302 | 0,52000 | 0,264 | 0,57840 | 0,226 | 0,64590 |
| 0,301 | 0,52144 | 0,263 | 0,58005 | 0,225 | 0,64782 |
| 0,300 | 0,52288 | 0,262 | 0,58170 | 0,224 | 0,64976 |
| 0,299 | 0,52433 | 0,261 | 0,58336 | 0,223 | 0,65170 |
| 0,298 | 0,52579 | 0,260 | 0,58503 | 0,222 | 0,65365 |
| 0,297 | 0,52726 | 0,259 | 0,58671 | 0,221 | 0,65561 |
| 0,296 | 0,52871 | 0,258 | 0,58839 | 0,220 | 0,65758 |
| 0,295 | 0,53018 | 0,257 | 0,59007 | 0,219 | 0,65956 |
| 0,294 | 0,53166 | 0,256 | 0,59176 | 0,218 | 0,66155 |
| 0,293 | 0,53314 | 0,255 | 0,59346 | 0,217 | 0,66355 |
| 0,292 | 0,53462 | 0,254 | 0,59517 | 0,216 | 0,66555 |
| 0,291 | 0,53611 | 0,253 | 0,59688 | 0,215 | 0,66757 |
| 0,290 | 0,53761 | 0,252 | 0,59860 | 0,214 | 0,66959 |
| 0,289 | 0,53919 | 0,251 | 0,60033 | 0,213 | 0,67163 |
| 0,288 | 0,54061 | 0,250 | 0,60206 | 0,212 | 0,67367 |
| 0,287 | 0,54212 | 0,249 | 0,60381 | 0,211 | 0,67572 |
| 0,286 | 0,54364 | 0,248 | 0,60555 | 0,210 | 0,67779 |
| 0,285 | 0,54516 | 0,247 | 0,60731 | 0,209 | 0,67986 |
| 0,284 | 0,54669 | 0,246 | 0,60907 | 0,208 | 0,68194 |

| Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,207 | 0,68403 | 0,169 | 0,77212 | 0,131 | 0,88273 |
| 0,206 | 0,68614 | 0,168 | 0,77470 | 0,130 | 0,88606 |
| 0,205 | 0,68825 | 0,167 | 0,77729 | 0,129 | 0,88942 |
| 0,204 | 0,69037 | 0,166 | 0,77990 | 0,128 | 0,89279 |
| 0,203 | 0,69251 | 0,165 | 0,78252 | 0,127 | 0,89620 |
| 0,202 | 0,69465 | 0,164 | 0,78516 | 0,126 | 0,89963 |
| 0,201 | 0,69681 | 0,163 | 0,78782 | 0,125 | 0,90309 |
| 0,200 | 0,69897 | 0,162 | 0,79049 | 0,124 | 0,90658 |
| 0,199 | 0,70115 | 0,161 | 0,79318 | 0,123 | 0,91010 |
| 0,198 | 0,70334 | 0,160 | 0,79588 | 0,122 | 0,91365 |
| 0,197 | 0,70554 | 0,159 | 0,79861 | 0,121 | 0,91722 |
| 0,196 | 0,70775 | 0,158 | 0,80135 | 0,120 | 0,92082 |
| 0,195 | 0,70995 | 0,157 | 0,80411 | 0,119 | 0,92446 |
| 0,194 | 0,71220 | 0,156 | 0,80688 | 0,118 | 0,92812 |
| 0,193 | 0,71445 | 0,155 | 0,80967 | 0,117 | 0,93182 |
| 0,192 | 0,71670 | 0,154 | 0,81248 | 0,116 | 0,93555 |
| 0,191 | 0,71897 | 0,153 | 0,81531 | 0,115 | 0,93931 |
| 0,190 | 0,72125 | 0,152 | 0,81816 | 0,114 | 0,94310 |
| 0,189 | 0,72354 | 0,151 | 0,82103 | 0,113 | 0,94693 |
| 0,188 | 0,72585 | 0,150 | 0,82391 | 0,112 | 0,95079 |
| 0,187 | 0,72816 | 0,149 | 0,82682 | 0,111 | 0,95468 |
| 0,186 | 0,73049 | 0,148 | 0,82974 | 0,110 | 0,95861 |
| 0,185 | 0,73283 | 0,147 | 0,83269 | 0,109 | 0,96258 |
| 0,184 | 0,73519 | 0,146 | 0,83565 | 0,108 | 0,96658 |
| 0,183 | 0,73755 | 0,145 | 0,83864 | 0,107 | 0,97062 |
| 0,182 | 0,73993 | 0,144 | 0,84164 | 0,106 | 0,97470 |
| 0,181 | 0,74233 | 0,143 | 0,84467 | 0,105 | 0,97882 |
| 0,180 | 0,74473 | 0,142 | 0,84772 | 0,104 | 0,98297 |
| 0,179 | 0,74715 | 0,141 | 0,85079 | 0,103 | 0,98719 |
| 0,178 | 0,74958 | 0,140 | 0,85388 | 0,102 | 0,99140 |
| 0,177 | 0,75203 | 0,139 | 0,85699 | 0,101 | 0,99568 |
| 0,176 | 0,75449 | 0,138 | 0,86013 | 0,100 | 1,00000 |
| 0,175 | 0,75697 | 0,137 | 0,86328 | 0,099 | 1,00437 |
| 0,174 | 0,75946 | 0,136 | 0,86647 | 0,098 | 1,00878 |
| 0,173 | 0,76196 | 0,135 | 0,86967 | 0,097 | 1,01323 |
| 0,172 | 0,76448 | 0,134 | 0,87290 | 0,096 | 1,01773 |
| 0,171 | 0,76701 | 0,133 | 0,87615 | 0,095 | 1,02228 |
| 0,170 | 0,76956 | 0,132 | 0,87943 | 0,094 | 1,02688 |

| Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient | Lichtstärke | Extinktions-koëffizient |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,093 | 1,03152 | 0,067 | 1,17393 | 0,041 | 1,38722 |
| 0,092 | 1,03622 | 0,066 | 1,18046 | 0,040 | 1,39794 |
| 0,091 | 1,04096 | 0,065 | 1,18709 | 0,039 | 1,40894 |
| 0,090 | 1,04546 | 0,064 | 1,19382 | 0,038 | 1,42022 |
| 0,089 | 1,05061 | 0,063 | 1,20066 | 0,037 | 1,43180 |
| 0,088 | 1,05552 | 0,062 | 1,20761 | 0,036 | 1,44370 |
| 0,087 | 1,06094 | 0,061 | 1,21468 | 0,035 | 1,45594 |
| 0,086 | 1,06551 | 0,060 | 1,22185 | 0,034 | 1,46853 |
| 0,085 | 1,07059 | 0,059 | 1,22915 | 0,033 | 1,48149 |
| 0,084 | 1,07573 | 0,058 | 1,23658 | 0,032 | 1,49485 |
| 0,083 | 1,08093 | 0,057 | 1,24413 | 0,031 | 1,50864 |
| 0,082 | 1,08619 | 0,056 | 1,25182 | 0,030 | 1,52288 |
| 0,081 | 1,09152 | 0,055 | 1,25964 | 0,029 | 1,53761 |
| 0,080 | 1,09692 | 0,054 | 1,26761 | 0,028 | 1,55285 |
| 0,079 | 1,10238 | 0,053 | 1,27573 | 0,027 | 1,56864 |
| 0,078 | 1,10791 | 0,052 | 1,28400 | 0,026 | 1,58503 |
| 0,077 | 1,11351 | 0,051 | 1,29243 | 0,025 | 1,60206 |
| 0,076 | 1,11919 | 0,050 | 1,30103 | 0,024 | 1,61979 |
| 0,075 | 1,12494 | 0,049 | 1,30981 | 0,023 | 1,63828 |
| 0,074 | 1,13077 | 0,048 | 1,31876 | 0,022 | 1,65758 |
| 0,073 | 1,13668 | 0,047 | 1,32719 | 0,021 | 1,67779 |
| 0,072 | 1,14267 | 0,046 | 1,33725 | 0,020 | 1,69897 |
| 0,071 | 1,14875 | 0,045 | 1,34679 | 0,015 | 1,82391 |
| 0,070 | 1,15491 | 0,044 | 1,35655 | 0,010 | 2,00000 |
| 0,069 | 1,16116 | 0,043 | 1,36654 | 0,005 | 2,30103 |
| 0,068 | 1,16750 | 0,042 | 1,37676 | | |

VI. Kapitel.

# Methoden der Polarisationsanalyse.

Verhältnis der Schwingsrichtungen zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes? Licht, welches im stande ist, nur in einer bestimmten Richtung zu schwingen, ist polarisiert.

Unterschied zwischen geradliniger Polarisation und Circumpolarisation, — wodurch wird aus einem gewöhnlichen Lichtstrahl ein geradlinig-polarisierter und wodurch ein cirkumpolarisierter Lichtstrahl erzeugt?

Alle Krystalle, mit Ausnahme derjenigen des regulären Systemes sind doppelbrechend, d. h. sie zerlegen einen auffallenden, nicht polarisierten Lichtstrahl in zwei Strahlen von verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit, also auch verschiedenem Brechungsgrade, in einen ordentlichen und einen ausserordentlichen Lichtstrahl; beide Strahlen sind polarisiert. In welchem Verhältnis stehen die Schwingungsrichtungen dieser beiden Strahlen zu einander? Bequemes Mittel zur Erzeugung polarisierten Lichtes ist das Nicolsche Prisma; Prinzip desselben und Strahlenverlauf im Prisma? Stellt man zwei Nicolprismen, gleich orientiert, hintereinander auf, so ist das Licht, welches aus dem ersten Prisma austritt, im stande, mit voller Intensität[1] auch das zweite Nicolprisma zu durchsetzen und aus demselben auszutreten. Dreht man das zweite Prisma um $90^0$, so wird das aus dem ersten Nicol austretende Licht durch das zweite Nicol ausgelöscht (Polarisator und Analysator).

---

[1] Abgesehen von geringen Reflexionsverlusten.

Körper, welche im stande sind, die Schwingungsrichung eines polarisierten Lichtstrahles zu drehen, nennt man optisch-aktiv. Die Grösse der Drehung der Polarisationsebene durch einen optisch aktiven Körper ist abhängig von

1. der Anzahl der optisch-aktiven Molekel, welche der Lichtstrahl durchlaufen muss, d. h. Länge der durchstrahlten Schicht, Konzentrationen der Lösung,

2. der Wellenlänge des Lichtes, das man zur Beobachtung benutzt,

3. der Versuchstemperatur,

4. der chemischen Natur der Substanz.

$[\alpha]$ = spezifisches Drehungsvermögen (Physikalische Konstante eines optisch-aktiven Körpers) ist hiernach beispielsweise für einen in Lösung befindlichen Körper,

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

in welcher Formel $\alpha$ gleich dem durch Beobachtung gefundenen Winkel ist, um welchen die Polarisatorionsebene durch die Lösung von der Konzentration von $p$ Prozenten in 100 Gewichtsteilen und Durchstrahlung von $l$ Decimetern dieser Lösung (spezifisches Gewicht = $d$) gedreht wird. Man beobachtet zumeist mit Natriumlicht (FRAUNHOFERsche Linie $D$) und bezeichnet den hierbei erhaltenen Wert mit $[\alpha]_D$.

Prinzip des gewöhnlichen Polarisationsapparates nach MITSCHERLICH?

*32. Versuch: Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$, für Rohrzucker mit einem LAURENTschen Halbschattenapparat.*

Während man nach dem Prinzip von MITSCHERLICH auf möglichste Dunkelheit des Gesichtsfeldes einzustellen hat,

liegt es im Prinzip der Schattungspolarimeter, dass man die Intensitäten der beiden nebeneinanderliegenden Hälften des Gesichtsfeldes gleich gross macht, was verhältnismässig leicht ist, da man exakt entscheiden kann, ob zwei aneinandergrenzende Flächen gleich stark beleuchtet sind.

Das Prinzip des Laurentschen Halbschattenapparates ist aus der folgenden Figur 32 ersichtlich. Durch das Diaphragma und die Kollimatorlinse *e* fällt das Licht einer vor diesen befindlichen Natriumflamme annähernd parallel auf das Nicolsche Prisma *d*, auf den Polarisator. Das Licht tritt polarisiert aus und durchsetzt ein zweites Diaphragma *f*,



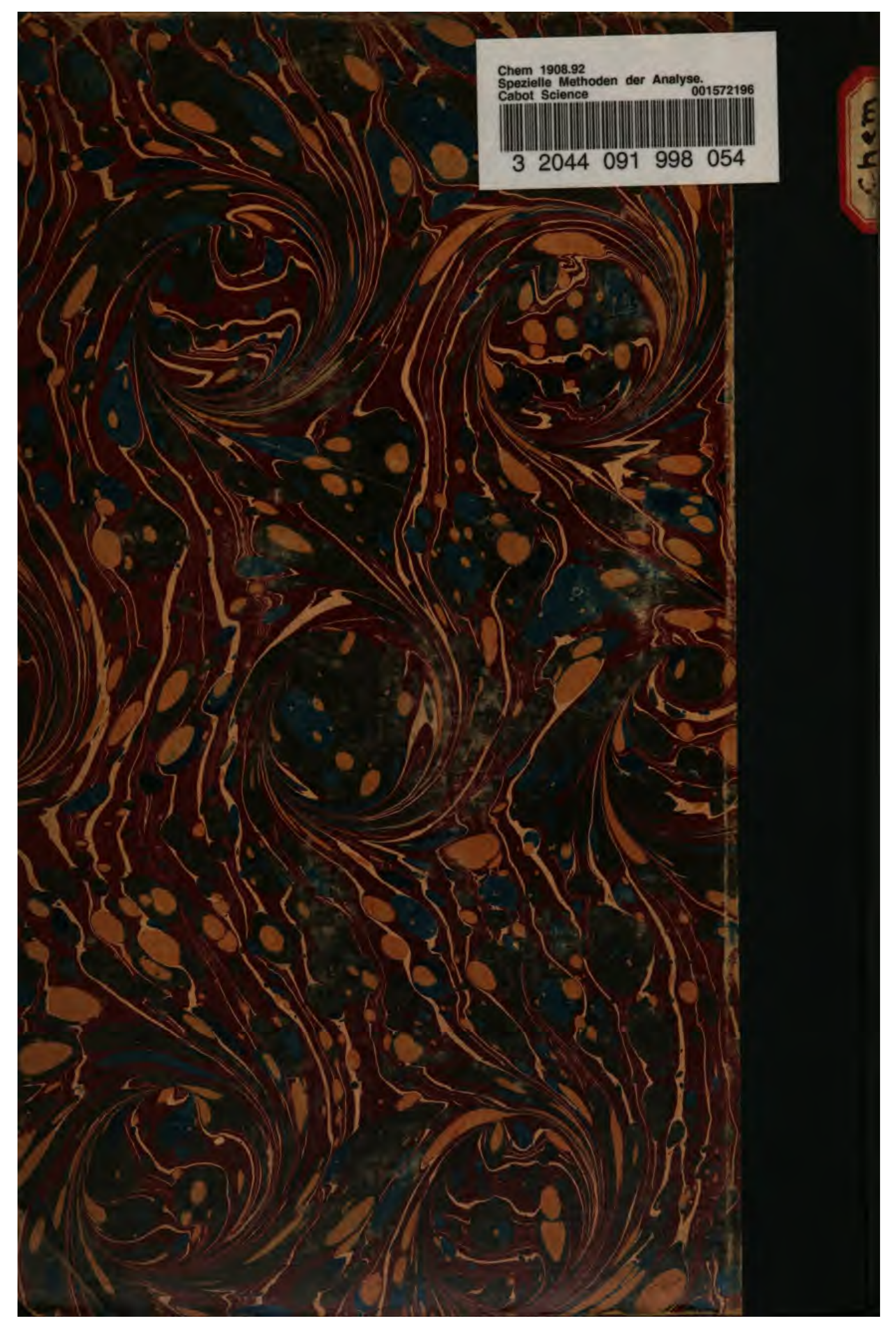

Fig. 32.

das zur Hälfte mit einer parallel zur Axe geschliffenen Bergkrystallplatte verdeckt ist. In dieser Platte wird, entsprechend der einen Hälfte des Gesichtsfeldes, die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtstrahles um einen bestimmten Winkel gedreht (?), während die andere Hälfte des Strahlenbündels, welches durch *f* geht, in der gleichen Richtung weiter schwingt, wie das Licht das Nicol *d* verlassen hatte. Für diese Hälfte des Gesichtsfeldes wird eine bestimmte Stellung des Analysators (Nicolprisma, *g*) erforderlich sein, um grösste Helligkeit herzustellen. Man muss dagegen das Nicol *g* drehen, um unter Verdunkelung der einen Hälfte des Gesichtsfeldes die andere Hälfte, in der die Strahlen andere Schwingungsrichtung besitzen, möglichst hell erscheinen zu lassen. Eine mittlere Stellung des Analysators *g* bewirkt, dass beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen. Man stelle mit dem kleinen Galileischen Fernrohr *ih* scharf auf die Trennungslinie der beiden

halben Gesichtsfelder ein und drehe $g$, bis die Trennungslinie verschwunden ist. Zugleich mit $g$ dreht sich ein geteilter Kreis mit Noniusablesung, der bei Einstellung auf obige Grundstellung mit $o^0$ auf den $o$-Strich der Noniusteilung einstehen muss.

Wird dann in das Rohr $p$ die Lösung einer optisch aktiven Substanz gebracht, so werden die Schwingungsrichtungen beider Hälften des Gesichtsfeldes um einen bestimmten Winkel nach links oder nach rechts gedreht; man muss also mit dem Analysator eine gleich grosse Drehung im selben Sinne ausführen, um wieder dieselbe Erscheinung, wie bei Einstellung auf den $o$-Punkt, d. h. gleiche Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes zu erreichen. Den empirisch gefundenen Drehungswinkel $\alpha$ liest man am Teilkreis ab; $l$ = Länge des Rohres in Decimetern. Verwende eine Lösung, welche zwischen 15 und 25 Gewichtsprozente Rohrzucker enthält; $d$ wird mit einer WESTPHALschen Wage bestimmt. Beim Füllen des Rohres $p$ ist zu beachten, dass keine Luftblasen im Rohre verbleiben, sowie dass beim Verschliessen der beiden Öffnungen durch die planparallelen Glasplatten diese Glasplatten nicht durch zu festes Anschrauben der Metallfassungen stark gepresst werden; was würde im anderen Falle eintreten? Wie ist das Prinzip eines Sacharimeters?

In welchem Falle nennt man einen optisch-aktiven Körper „rechts drehend“, wann wird er mit „links drehend“ bezeichnet? Beziehungen zwischen optischer Aktivität organischer Verbindungen und ihrer Konstitution.


Chem 1908.92
Spezielle Methoden der Analyse.
Cabot Science 001572196
3 2044 091 998 054
Chem